Ю. Е. ПИВИНСКИЙ, А. Г. РОМАШИН



КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА

Ю. Е. ПИВИНСКИЙ, А. Г. РОМАШИН

КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА



МОСКВА
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
1974

Кварцевая керамика. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. М., «Металлургия», 1974. 264 с.

Рассмотрены и обобщены литературные данные, практический опыт и результаты собственных исследований авторов по теоретическим основам технологии и свойствам нового керамического материала — кварцевой керамики. Изложены и проанализированы основные физико-химические, коллоидно-химические и реологические положения, являющиеся теоретической основой получения кварцевой керамики. Особое место уделено процессу шликерного литья. Книга содержит отечественные и зарубежные данные по основным физико-механическим, теплофизическим, электрическим и оптическим свойствам кварцевой керамики; подробно освещены вопросы ее термостойкости. Даны основные сведеиия по применению кварцевой керамики в металлургии, химической промышленности, ракетной, авиационной и атомной технике. Книга рассчитана на широкий круг читателей: научных работников, конструкторов, инженеров и техников. Ил. 132. Табл. 20. Список лит.: 231 назв.

Юрий Ефимович ПИВИНСКИЙ
Александр Гаврилович РОМАШИН
КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА

Редактор издательства В. И. Голякова
Художественный редактор Д. В. Орлов
Технический редактор Е. Б. Вайнштейн
Корректоры Н. Н. Шефтель и С. С. Копелевич
Переплет художника К. И. Милаева

Сдано в набор 20/VIII 1973 г. Подписано в печать 16/I 1974 г.
Т-00424 Формат бумаги $84\times108^1/_{32}$. Бумага типографская № 2.
Усл. печ. л. 13,86 Уч.-изд. л. 14,81
Тираж 2500 экз. Заказ № 522 Изд. № 2330 Цена 1 р. 58 к.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
г. Подольск. ул. Кирова, 25
Подольская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, 25

$П\frac{31411-037}{040(01)-74}21-74$

ОГЛАВЛЕНИЕ

1* Зак. 522

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей книге авторы ставили задачу осветить теоретические и технологические вопросы получения кварцевой керамики, ее свойства и применение. Указанная задача решена как путем критического обобщения литературных данных, так и на основе результатов ряда собственных исследований.

Максимальное внимание в книге уделено вопросам, связанным с технологией литья кварцевой керамики из водных суспензий (шликеров). В особенности это касается методов получения и стабилизации, реологических свойств, седиментационной устойчивости суспензий и плотности упаковки твердой фазы в отливках. Нам представляется, что указанная особенность в данном случае является оправданной, так как только в результате глубокого изучения и разработки технологии литья стало возможным получать плотные (в том числе крупногабаритные и сложные по форме) изделия из данного материала с улучшенными свойствами. Кроме того, некоторые технологические и теоретические вопросы, рассмотренные применительно к получению кварцевой керамики, могут оказаться полезными при разработке и совершенствовании процессов шликерного литья других керамических материалов.

Будучи первой попыткой (как в отечественной, так и зарубежной литературе) обобщения данных в области кварцевой керамики, книга, разумеется, не свободна от недостатков. Авторы с признательностью примут критические замечания и пожелания читателей.

Предисловие, введение, главы I, II, IV в данной книге написаны канд. техн. наук Ю. Е. Пивинским, глава III — канд. техн. наук А. Г. Ромашиным (раздел «Механические свойства» в ней — совместно с Ю. Е. Пивинским).

В заключение авторы считают своим прятным долгом выразить благодарность Ф. Т. Горобцу, Н. В. Соломину, З. Ф. Трифоновой, Р. Г. Макаренновой, В. Ф. Цареву, Т. П. Свояковой за обсуждение ряда вопросов, включенных в книгу, и участие в проведении экспериментальных работ.

Авторы выражают глубокую признательность Р. Я. Попильскому за ценные замечания, которые были учтены при подготовке рукописи, и за плодотворную дискуссию при выполнении целого ряда работ, включенных в книгу.

ВВЕДЕНИЕ

Кремнезем SiO_2 является самым распространенным веществом в природе. По средним оценкам в земной коре содержится 58,3% кремнезема, причем в виде самостоятельных пород — около 12% [1—7]. Искусственные материалы на основе кремнезема — силикатные стекла, цемент, бетон, огнеупоры, традиционные виды керамики, эмали и др. — играют большую роль в жизни человека и по масштабам производства стоят на одном из первых мест.

Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место принадлежит кварцевому стеклу. Кварцевое стекло обладает комплексом ценных физико-химических свойств; термостойкостью, огнеупорностью, химической и радиационной стойкостью, прозрачностью в широком диапазоне длин волн, высокими электроизоляционными свойствами [6, 7]. Способы получения изделий из кварцевого стекла резко отличаются от методов, принятых в технологии обычного стекла. Последнее обусловлено исключительно высокой вязкостью расплава кремнезема даже при температурах, превышающих 2000°С, и вместе с тем повышенной его летучестью.

Еще до недавнего времени изготовление образца оптически прозрачного бездефектного куска кварцевого стекла массой 1 кг представляло настолько трудную задачу, что стоимость изделий из такого стекла приравнивалась к стоимости чистого золота [6]. Еще большую трудность представляет формование крупногабаритных и сложных по форме изделий из кварцевого стекла. В связи с этим ведутся интенсивные поиски методов формования изделий из него.

В последние годы эта проблема успешно решается применением принципов керамической технологии, вследствие чего устраняются ограничения в отношении величины и конфигурации изделий, получаемых из кварцевого стекла. В отличие от многих известных областей применения кварцевого стекла в оптике применение его в технике высоких температур в большинстве случаев не предъявляет каких-либо требований к его оптическим свойствам. Материалы, получаемые на основе кварцевого стекла по керамической технологии по сравнению с кварцевым стеклом, обладают, кроме того, повышенными термостойкостью и теплоизоляционными свойствами.

Первые сведения по изготовлению изделий из кварцевого стекла на основе его порошков и связки из гелеобразного кремнезема, согласно обзору [8], были изложены в патенте США[1] в 1926 г. Согласно другому патенту США[2] и статье [9], изделия из кварцевого стекла предлагалось получать остекловыванием посредством кратковременной (10—15 мин) термообработки при температурах более 1600°С заготовок из кристаллического кремнезема, полученных по керамической технологии. В одном из пунктов этого патента указывалось, что данным методом могут быть получены изделия с использованием в качестве исходного материала кварцевого стекла.

В 1942 г. было предложено получать изделия из стеклообразного кремнезема посредством термообработки при 1200—1500°С керамических заготовок, изготовленных из активного тонкодисперсного аморфного SiO_2, полученного при разложении различных силиконовых соединений[3].

В работе [10] впервые было указано на возможность применения процесса шликерного литья для получения изделий из стеклообразного SiO_2. В этой же работе была показана возможность получения литейных масс (без связки) на основе кристаллического кремнезема.

Первые работы в СССР по получению материала из кварцевого стекла по керамической технологии, согласно устному сообщению и упоминанию в работе [11], были проведены в 1942 г. Н. В. Соломиным. В качестве метода формования при этом использовался процесс шликерного литья из водных суспензий.

Таким образом, материалы, состоящие из стеклообразного кремнезема и изготовленные по керамической технологии, могут быть получены с использованием следующих исходных видов SiO_2: кварцевого стекла, синтетического аморфного кремнезема и кристаллического кремнезема. Практический интерес представляют материалы, изготовленные на основе кварцевого стекла, в меньшей степени — на основе синтетического аморфного кремнезема, который, как сообщается [12, 13], применяют в тех случаях, когда необходимо получение керамики высокой чистоты (например, для варки некоторых марок сверхпрозрачных стекол). Кроме того, некоторые из ви-

[1] Пат. (США), 1.587.057, 1926.
[2] Пат. (США), 2270718, 1942.
[3] Пат. (США), 2268589, 1942.

дов синтетического SiO_2 (например, кабосил) применяют вследствие того, что последние обладают повышенной устойчивостью к кристаллизации [14].

Изготовление материалов на основе кристаллического кремнезема технологически трудно и практического интереса, видимо, не представляет.

Кварцевой керамикой называют материалы, получаемые преимущественно из кварцевого стекла по керамической технологии. В качестве исходного сырьевого материала может применяться и синтетический аморфный кремнезем. До настоящего времени отсутствует четко установленная терминология для наименования керамических материалов из кварцевого стекла. Так, в американской литературе применяется термин «плавленый кварц, полученный шликерным литьем», в ГДР — «керамика из кварцевого стекла» и «непрозрачное кварцевое стекло, полученное шликерным литьем». В СССР предложены термины «кварцевая керамика», «кремнеземная стеклокерамика», «керамическое кварцевое стекло», «керсил». Нам представляется наиболее целесообразным термин «кварцевая керамика», принятый во многих из опубликованных работ.

Первые публикации по технологии, свойствам и применению кварцевой керамики относятся к 1960 г. [15, 16]. В последующие годы опубликована большая серия как зарубежных [14—36], так и отечественных работ [11—13, 37—81] по различным вопросам, связанным с технологией получения, свойствами и применением кварцевой керамики.

Книга состоит из четырех глав. В главе I приведены только те общие сведения о кремнеземе и кварцевом стекле, которые необходимы в дальнейшем при рассмотрении технологии получения и свойств кварцевой керамики.

Глава II, занимающая по объему более половины книги, посвящена технологии изготовления кварцевой керамики. При этом особое место уделено процессу шликерного литья как основному методу формования изделий из кварцевой керамики. При изучении указанного процесса работами как одного из авторов [61, 71—75, 77, 78], так и сотрудниками [43—53, 59, 60, 63, 79—81], показана возможность получения суспензий кварцевого стекла с объемной концентрацией твердой фазы до 80—85% (с влажностью 7—10%), которые могут быть пол-

ностью седиментационно устойчивыми даже при существенном содержании в них крупных (0,5—1,0 мм) фракций. Использование таких суспензий при литье позволяет получать отливки с пористостью до 6—12%, что значительно ниже пористости отливок из других керамических материалов или кварцевой керамики, полученной по другой технологии. Изготовление плотной кварцевой керамики на основе таких отливок осуществляется при пониженных (1—3%) усадках и температурах, что имеет важное значение при получении крупногабаритных изделий с точными геометрическими размерами.

В главе III описаны свойства кварцевой керамики. Наиболее полные сведения в настоящее время имеются по механическим и теплофизическим свойствам кварцевой керамики, довольно широко изученным в работах [45. 47—49, 51, 52, 56, 58, 69, 70].

В главе IV приведены имеющиеся литературные данные по применению кварцевой керамики.

Кварцевая керамика рассматривается как перспективный материал для применения в качестве огнеупоров общего и специального назначения [16, 55], для ракетно-космической [16, 26, 36], ядерной [16, 23, 24] техники и ряда других целей.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a — толщина пластины, радиус поры;
$k_{заг}$ — коэффициент загустевания;
$k_{ос}$ — коэффициент осадкообразования;
$k_{п}$ — коэффициент полидисперсности;
$k_{ср}$ — коэффициент седиментационного расслоения;
$k_{уп}$ — коэффициент упаковки порошка или твердой фазы в отливке;
$k_{ус}$ — коэффициент усадки суспензии при наборе массы;
$k_{ф}$ — коэффициент фильтрации при наборе массы;
k_{η} — коэффициент понижения вязкости суспензии после стабилизации;
$П_{отл}$ — пористость отливки;
$П_{и}$ — истинная пористость;
$П_{к}$ — кажущаяся пористость;
$У_{об}$ — объемная усадка;
$У_{общ}$ — объемная величина общей усадки (при сушке и обжиге);
c — теплоемкость;
C_{f} — объемное содержание «кинетически связанной» дисперсионной среды;
C_{v} — объемное содержание твердой фазы в системе;
$C_{v\,crit}$ — критическая объемная концентрация твердой фазы в системе;
$C_{vпн}$ — объемное содержание твердой фазы в пеномассе;
$C_{v\max}$ — предельно возможная объемная концентрация твердой фазы в суспензии;
C_{w} — объемное содержание дисперсионной среды;
C_{wk} — объемное содержание кинетически свободной дисперсионной среды (принимающей участие в течении);
$d_{ср}$ — средноповерхностный диаметр частиц;
$d_{\max}$ — максимальная по размеру частица в суспензии;
E — модуль упругости;
$°\varepsilon$ — условная вязкость в градусах Энглера;
F — площадь рабочей поверхности формы;
G — модуль сдвига;
h — толщина набранного слоя массы; коэффициент теплоотдачи;
n — число оборотов мельницы в минуту; показатель структурирования неньютоновских суспензий;
$n_{пн}$ — кратность пеномассы;
n_{v} — относительная степень концентрации суспензии по объему твердой фазы;
n_{vc} — критическая относительная степень концентрации;
P — напряжение сдвига; нагрузка; объемная доля компонента в основном материале;
P_{crit} — напряжение сдвига, соответствующее максимальной скорости сдвига дилатантной системы, переходящей в твердообразное состояние;
P_{k_1} — статический (истинный) предел текучести;
P_{k_2} — динамический предел текучести;
P_{td} — напряжение сдвига, соответствующее минимальной вязкости тиксотропно-дилатантной системы;

Q — масса;
Q_0 — удельная концентрация твердой фазы в суспензии;
$Q_{кон}$ — заданная (требуемая) удельная концентрация твердой фазы в суспензии;
r — радиус частицы;
R — первый критерий термостойкости;
R_1 — второй критерий термостойкости;
$\delta_{уд}$ — удельная поверхность порошка;
T, t — температура;
$tg\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь;
v, V — линейная скорость; объем;
$V_б$ — объем барабана мельницы;
$V_{отл}$ — объем отливки;
W — влажность;
$W_ф$ — удельная концентрация дисперсионной среды, адсорбируемой формой при литье;
$W_{отл}$ — влажность отливки, удельная концентрация жидкости в отливке;
$W_и$ — истинная влажность суспензии, определяемая стандартным методом;
$W_к$ — кажущаяся влажность суспензии, определяемая по ее плотности;
$W_{уд}$ — удельная концентрация дисперсионной среды в суспензии;
$Z_{кр}$ — показатель критической высоты формосохраняемости;
α — показатель активной зоны измельчения при помоле; коэффициент теплового расширения;
ΔQ — дополнительная удельная концентрация твердой фазы, необходимая для образования отливки или осадка;
$\Delta\rho$ — мелющая способность или эффективная плотность мелющих тел (разность в плотности мелющих тел и суспензии); неравноплотность отливки;
ΔV — расход суспензии в литниковой прибыли при литье;
$\Delta\eta$ — показатель дилатансии или дилатантного упрочнения (прирост вязкости при десятикратном увеличении напряжения сдвига с 65 до 650 дин·см$^{-2}$);
ε — диэлектрическая проницаемость;
η — вязкость;
η_0 — наибольшая предельная вязкость практически неразрушенной структуры; вязкость дисперсионной среды суспензии;
$\eta_{исх}$ — вязкость исходной суспензии до стабилизации;
$\eta_{кон}$ — вязкость стабилизированной суспензии;
$\eta_{пл}$ — пластическая вязкость;
η_{dm} — минимальная вязкость дилатантной системы;
η_{min} — минимальная вязкость дисперсной системы;
η_{td} — минимальная вязкость тиксотропно-дилатантной системы;
λ — теплопроводность;
μ — коэффициент Пуассона;
$\rho_ж$ — плотность дисперсионной среды (жидкости);
$\rho_{нас}$ — насыпная масса;
$\rho_{ос}$ — плотность осадка;
$\rho_{отл}$ — плотность отливки;
$\rho_{отн}$ — относительная плотность;
$\rho_п$ — плотность пены;
$\rho_{пк}$ — плотность пенокерамики;

$\rho_{пм}$ — плотность пеномассы;
$\rho_{с}$ — плотность суспензии;
$\rho_{т.ф}$ — плотность твердой фазы;
ρ_{m} — плотность мелющих тел;
σ — поверхностное натяжение; прочность;
$\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе;
$\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии;
τ — касательные напряжения; продолжительность литья; время;
$\tau_{п}$ — продолжительность стабилизации суспензии механическим перемешиванием;
γ — скорость сдвига, градиент скорости сдвига;
γ_{max} — максимально достижимая скорость сдвига или деформирование дилатантной системы, переходящей в твердообразное состояние;
$\gamma_{р}$ — устанавливающаяся скорость дилатантного деформирования;
φ — степень объемного заполнения керамической системы твердой фазой; коэффициент упаковки зернистого каркаса, коэффициент заполнения формы набранной массой; коэффициент объемной загрузки мельницы при сухом помоле;
$\varphi_{с}$ — суммарное заполнение барабана мельницы мелющими телами и суспензией;
φ_{m} — коэффициент загрузки барабана мельницы мелющими телами;
$\varphi_{з}$ — удельная концентрация зернистого наполнителя в отливке;
ω — окружная скорость; степень черноты.

Глава I

Основные сведения о кремнеземе и кварцевом стекле

ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА КРЕМНЕЗЕМА

Основой представлений о системе кремнезема при нормальном давлении являются классические труды Феннера, основное содержание которых изложено в работе [7]. Результаты его работ сводятся к следующему: кристаллический кремнезем образует три модификации первого порядка — кварц, тридимит, и кристобалит. При этом кварц термодинамически устойчив, начиная от низких температур до 870°С, тридимит — от 870 до 1470°С, а кристобалит — от 1470 до точки плавления 1625°С (рис. 1,*а*). Взаимные превращения этих модификаций могут происходить только в течение длительного времени и в присутствии минерализаторов (в исследованиях Феннера применялся вольфрамат натрия). Из работы Феннера также следует (рис. 1,*а*), что каждая из модификаций

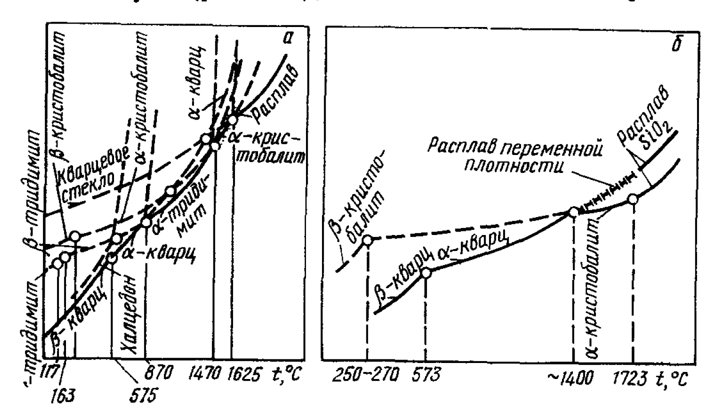


Рис. 1. Диаграмма превращений кремнезема по Феннеру (*а*) и Прянишникову (*б*)

образует модификации второго порядка (α- и β-кварц, α- β- и γ-тридимит, α- и β-кристобалит). Превращения внутри одной модификации в отличие от взаимных превращений модификаций происходят быстро.

В последние годы выполнен целый ряд работ по изучению системы кремнезема, в результате которых были синтезированы при высоких давлениях новые модификации — коэсит, китит, стишовит, волокнистая модификация кремнезема, кварцевое стекло с высокой плотностью.

Применительно к технологии и высокотемпературной эксплуатации кварцевой керамики представляет интерес рассмотреть поведение чистого кремнезема. Под термином «чистый кремнезем» [7] приняты все модификации кремнезема, содержащие примеси в сумме не более 0,01%. В последние годы в целом ряде работ [7, 82—88] было показано, что в случае чистого кремнезема тридимит не является самостоятельной фазой. В связи с этим в диаграмму состояния SiO_2, по Феннеру, были внесены существенные коррективы. На рис. 1,*б* представлена диаграмма состояния чистого кремнезема, по Прянишникову [7], наиболее полно отражающая новые данные о превращениях SiO_2.

Как следует из диаграммы, для случая чистого кристаллического кремнезема устойчивый при температуре ниже 573°С низкотемпературный (β) кварц при нагревании обратимо превращается в высокотемпературный (α) кварц. Последний является стабильным до температуры 1400—1450°С. При нагревании выше этой температуры α-кварц испытывает одновременно два превращения в α-кристобалит и в аморфную фазу переменной плотности, которая при дальнейшем повышении температуры дает расплав. При температуре 1723°С α-кристобалит плавится с образованием расплава, который при охлаждении постепенно увеличивает вязкость и застывает, образуя кварцевое стекло.

Высокотемпературный (α) кристобалит, стабильный в интервале 1400—1723°С при охлаждении до 220—270°С превращается в β-кристобалит. Кроме того, кварцевое стекло в определенных условиях при температуре выше 1100—1200°С тоже может превращаться в α-кристобалит. Температура перехода кристаллического или аморфного кремнезема в α-кристобалит может существенно понижаться при наличии даже малого количества примесей и особенно щелочей. Существенно отличается и температура перехода в кристобалит для аморфного и кристаллического SiO_2. Так, если бразильский кварц превращается в кристобалит при температурах ~ 1500°С, то кварцевое стекло, или гель кремнекислоты — уже при

температуре ~1200°C. Понижение температуры кристаллизации для аморфного кремнезема обусловлено меньшей разницей свободной энергии и меньшей энергией активации процесса.

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

Кварцевое стекло является единственным однокомпонентным оксидным стеклом, выпускаемым промышленностью. Оно — простейший представитель группы силикатных стекол и поскольку исследователи не без основания полагали, что легче и с большим успехом можно понять структуру и свойства однокомпонентного стекла, чем одно из многокомпонентных, то стекло это, естественно, исследовали. Оказалось, однако, что простота кварцевого стекла обманчива. Этот материал обладает многими специфическими особенностями и сложной природой. Кварцевое стекло проявляет бóльшую чувствительность к примесям, чем исследованные многокомпонентные стекла [89].

Кварцевое стекло получают путем плавления природных разновидностей кремнезема — горного хрусталя, жильного кварца и кварцевых песков, а также синтетической двуокиси кремния. Различают два основных вида кварцевого стекла — прозрачное стекло и непрозрачное. Технология производства кварцевого стекла сильно отличается от методов варки и выработки обычных промышленных многокомпонентных стекол, что обусловлено целым рядом причин — высокой температурой плавления кремнезема, исключительно высокой вязкостью расплава, невозможностью осветления стекломассы и сильным испарением расплава при высоких температурах. В связи с этим для получения кварцевого стекла приходится применять специальные методы плавки, связанные с вакуумом и повышенным давлением, пользоваться высокотемпературными электрическими и газовыми печами сложной конструкции и сравнительно небольшого объема. Формование изделий из кварцевого стекла осуществляется машинами, рассчитанными на создание больших усилий в короткий промежуток времени [90].

Сырьем для получения непрозрачного кварцевого стекла служат высококачественные кварцевые пески. Их обогащают на сотрясательном столе, промывают и сушат. Содержание SiO_2 в обогащенном песке должно

быть не менее 99,6—99,7%. Размер зерен, как правило, составляет 0,2—0,35 мм.

Наплавление заготовок осуществляется в электрических печах сопротивления с графитовыми и угольными нагревателями. После плавки из заготовок, находящихся в пластичном состоянии, формуются изделия. Чаще всего формование производится вне печи, что упрощает ее конструкцию.

В зависимости от типа изделий различают следующие методы формования: растяжка блока в трубу, раздувка блока в формы, прессование блока на гидропрессе. Температурная область формования непрозрачного кварцевого стекла находится в интервале 1550—1650°С. Основным способом формования наплавленного блока в изделие является раздув массы сжатым воздухом в чугунные формы. Давление воздуха при раздуве составляет 5—8 ат. В дальнейшем изделия подвергаются механической и термической обработке. Обязательной операцией при изготовлении толстостенных или крупногабаритных изделий из кварцевого стекла является отжиг. Внутренние остаточные напряжения в изделиях, достигающие до отжига 90—120 кгс/см², начинают уменьшаться при температуре 850—900°С и практически исчезают при 1080—1100°С [90].

Сырьем для производства прозрачного кварцевого стекла главным образом является горный хрусталь и высококачественные обогащенные кварциты [90]. Содержание SiO_2 в исходном сырье достигает 99,96—99,98%. В последние годы получили развитие методы получения прозрачного кварцевого стекла из синтетического сырья, по которым кремнезем изготовляют гидролизом или прямым окислением четыреххлористого кремния в высокотемпературном пламени. В таком материале содержание примесей значительно меньше, чем в материале, полученном на основе обычного сырья.

Основными промышленными способами получения прозрачного кварцевого стекла являются вакуумкомпрессионный и газовый. Вакуумкомпрессионная плавка вначале осуществляется под вакуумом, благодаря чему резко сокращается количество газов, заплавляемых в стекло, а перед концом плавки вакуум заменяется давлением (при помощи инертного газа), в результате которого оставшиеся пузыри сжимаются и растворяются. Применяется также вакууматмосферный вариант этого

способа, при котором после плавки под вакуумом расплав кремнезема выдерживается под атмосферным давлением.

Газовый способ плавки обеспечивает получение высококачественного стекла, пригодного для оптических целей. Он заключается в том, что мелкая шихта горного хрусталя (размер зерен 0,1—0,3 мм) при помощи дозатора подается в пламя горелок, работающих на водородно-кислородной смеси. Зерна шихты нагреваются в пламени и попадают на поверхность кварцевого стекла, нагретую до 2100—2150°С, расплавляются и, сливаясь друг с другом образуют прозрачное стекло. В случае применения синтетического кремнезема температура наплавления понижается до 1300—1400°С. Готовые изделия из кварцевого стекла производят из полуфабрикатов (трубок, стержней, блоков) путем термической и механической обработки. Разнообразные свойства кварцевого стекла детально описаны в работах [6, 7, 90, 91].

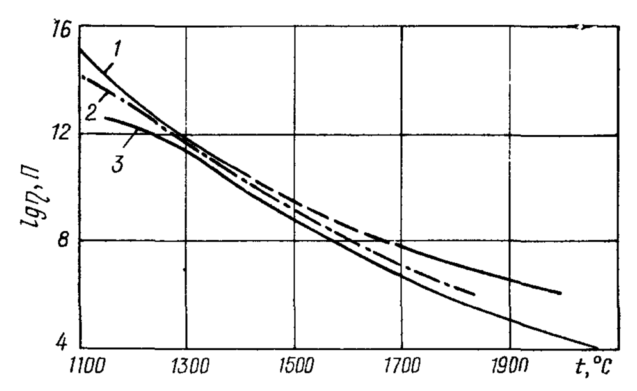


Рис. 2. Вязкость кварцевого стекла по данным:
1 — Брюкнера; 2 — Иовановича; 3 — Соломина

Одним из важнейших свойств исходного кварцевого стекла при получении из него керамики является его вязкость, которая изучалась во многих работах. Обобщающие данные по вязкости кварцевого стекла приведены в работах [89, 90]. На рис. 2 показана температурная зависимость вязкости кварцевого стекла, по данным трех авторов [91—93]. Как следует из рис. 2, разница в показателях вязкости достигает двух порядков. Одной из основных причин этого являются, видимо, различные характеристики стекол. Даже незначительные примеси ще-

лочей или содержание групп OH существенно понижают вязкость кварцевого стекла. Внедрение воды в кварцевое стекло приводит к снижению вязкости кремнезема вследствие разрушения жестких связей Si—O—Si и появления более гибких связей типа O—Si—H...—O—Si—O—H или им подобных. Этим «разупорядочением» структуры можно объяснить также и активирующее действие водяных паров на спекание керамических материалов. Кварцевое стекло, полученное из синтетического кремнезема, содержит значительно больше воды, чем обычное, и поэтому, как правило, обладает и меньшей вязкостью.

Температура начала размягчения промышленных марок кварцевого стекла колеблется от 1080 (спектросил) до 1300°C (электроплавленое). Энергия активации вязкого течения для различных типов кварцевого стекла составляет 125—140 ккал/моль [94]. В процессе кристаллизации вязкость кварцевого стекла возрастает. Так, кварцевое стекло с содержанием 12% кристобалита имеет вязкость при 1000°C на порядок большую, чем стекло, не содержащее кристобалит [6].

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Кварцевое стекло и синтетический SiO_2, как и всякие некристаллические тела, термодинамически неустойчивы, поскольку их свободная энергия больше свободной энергии любой кристаллической формы кремнезема. Их кристаллизация протекает при температурах выше 1000°C и зависит от многих факторов.

Как правило, большинство исследователей до последнего времени отмечали при кристаллизации аморфного SiO_2 образование кристобалита. Это обычно объясняют тем, что кварцевое стекло имеет кристобалитоподобную структуру, так что для образования зародышей кристобалита требуется наименее существенная перестройка структуры [89].

Рост кристаллов из зародышей кристаллизации начинается с поверхности. Загрязнения поверхности кварцевого стекла могут влиять как на скорость роста кристаллов, так и на число зародышей. Если примеси локализованы, поверхностные кристаллы распределяются островками. На кристаллизацию кварцевого стекла очень большое влияние оказывают различные примеси. Даже

обычное прикосновение пальцами к кварцевому стеклу приводит к незначительному отложению минеральных солей, которых достаточно для существенного ускорения кристаллизации [92]. К аналогичному результату могут приводить соли, содержащиеся в водопроводной воде. Антикристаллизационная обработка кварцевого стекла может производиться огненной полировкой или травлением в соляной и плавиковой кислоте [6]. Кристаллизационная способность аморфного кремнезема определяется чистотой исходного материала (наличием в нем примесей), присутствием воды, газовой средой при термообработке, рядом технологических факторов и пр.

Процесс кристобалитизации интенсифицируется многочисленными посторонними ионами, причем специфическое действие катионов щелочей не связано с образованием ими жидкой фазы или с ее количеством, хотя, как показано при рассмотрении этого превращения, наличие жидкой фазы значительно активизирует процесс кристобалитизации.

В качестве примера влияния различных добавок на кристаллизационную способность непрозрачного кварцевого стекла на рис. 3 представлены данные по работе [95]. В качестве добавок в основном применяли окислы, содержащиеся в песке в качестве природных примесей, а также некоторые другие окислы (B_2O_3, ZrO_2, P_2O_5). Результаты определения кристаллизационной способности образцов показали, что практически все изученные окислы, а щелочные и щелочноземельные в особенности, увеличивают кристаллизационную способность непрозрачного кварцевого стекла. С увеличением количества добавки кристаллизационная способность растет. Отрицательное действие основных окислов на кристаллизационные свойства кварцевого стекла объясняется следующим. Ионы щелочных и щелочноземельных окислов не являются стеклообразователями и, заполняя дырки пространственной решетки, изменяют и разрыхляют структуру кварцевого стекла, разрывая связи Si—O, что и упрощает процесс кристаллизации.

Как следует из работы [96], большие добавки окиси натрия (1%), лития (0,65—1%) и калия (1,5%) способствуют полной тридимитизации кварцевого стекла.

Большое влияние на процесс кристаллизации имеет также газовая среда в процессе термической обработки. В работе [87] исследовали влияние различной газовой среды на образование кристобалита в процессе термооб-

работки синтетического аморфного кремнезема высокой чистоты (с примесями не более $2—3\cdot10^{-3}\%$ Na_2O). Степень кристаллизации определяли после термообработки при температурах 1200, 1300, 1400°С в среде вакуума, воздуха, Ar, N_2, CO, CO_2, O_2. Установлено значительное замедление кристаллизации в среде Ar, N_2, CO_2. Так, на-

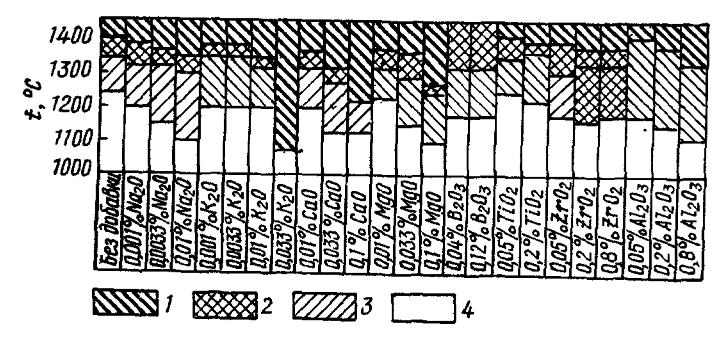


Рис. 3. Влияние добавок окислов на кристаллизационную способность непрозрачного кварцевого стекла:

1 — кристаллическая корка больше 1 мм; 2 — кристаллический слой от 0,1 до 1 мм; 3 — кристаллическая пленка, незаметная в изломе (до 0,1 мм); 4 — не кристаллизуется

пример, при температуре 1200°С кристаллизация в среде воздуха начиналась после 2,5 ч выдержки, а в среде CO_2 — через 32 ч. При этой же температуре кристаллизация в среде CO, CO_2, Ar в первые 20—25 ч идет чрезвычайно медленно, в то время как в среде воздуха за 8 ч она достигает 80%.

Изучали процесс кристаллизации промышленного кварцевого стекла [97]. Кристаллизацию осуществляли при 1300°С в атмосфере воздуха на протяжении 10—15 ч. При этом образовывался кристаллический слой толщиной в десятые доли миллиметра. Причем кристаллизация происходила не только на наружной поверхности образца, но и на внутренних поверхностях открытых каналов, в то время как закрытые каналы не кристаллизовались. Данный случай отчетливо иллюстрирует бесспорное влияние среды на процесс кристаллизации стекла. Было показано, что кристаллизация в вакууме (порядка $1\cdot10^{-5}$ мм рт. ст.) не только замедлялась, но и отсутствовала вообще при выдержках 30—50 ч при 1300°С. Было установлено также, что стекла, полученные при плавлении в высоком вакууме в тождественных условиях,

вели себя при последующем нагреве в кислороде, азоте, водороде и воздухе существенно различным образом. Подтверждено также, что основными активаторами процесса кристаллизации являются кислород и пары воды.

В результате экспериментальных исследований авторы приходят к выводу, что процесс кристаллизации кварцевого стекла имеет прежде всего химическую, а не релаксационно-термодинамическую природу. Кристаллизация происходит, когда стекло получает кислород для того, чтобы мог образоваться в стехиометрическом смысле значительно более совершенный кристобалит. Кристаллизация не происходит, когда стехиометрическая формула SiO_2 не может быть достигнута тем или иным способом. Согласно этим данным, плавленый кремнезем представляет собой химическое соединение формулы SiO_{2-x}, не имеющее тенденции к кристаллизации в условиях, обеспечивающих сохранение этого дестехиометризованного состава.

Следует отметить расхождения в данных, полученных в работе [87] для синтетической SiO_2 и в работе [97] для кварцевого стекла при термической обработке в вакууме. Если в работе [97] отмечалось полное подавление кристобалитизации кварцевого стекла, то во втором случае кристаллизация в среде вакуума была большей, чем даже в среде воздуха. Последнее, возможно, объясняется большим содержанием воды в синтетическом кремнеземе.

Авторы [98] установили, что наличие в газовой среде O_2 или паров H_2O не влияет явно на образование центров кристаллизации, но ускоряет рост кристаллов кристобалита, тогда как уменьшение содержания O_2 и H_2O в окружающей атмосфере с помощью подходящих геттеров, сильно поглощающих кислород (Cr, Si, Ge), резко снижает скорость роста кристобалита.

Существенное влияние на кристаллизацию аморфного кремнезема оказывает присутствие в нем H_2O. В работе [88] при исследовании кристаллизации аморфного кремнезема в качестве исходных материалов использовали осажденную кремнекислоту с содержанием 99,35% SiO_2, «кварцевую шерсть» с содержанием 98,88% SiO_2, прозрачное кварцевое стекло с содержанием 99,88% SiO_2 с зернистостью до 60 мкм.

Образцы исходных материалов обжигали с целью кристаллизации при различной температуре. Результаты

кристаллизации представлены на рис. 4, из которого следует, что при прокаливании осажденной кремнекислоты с различным содержанием воды уже при 1000—1100°С начинается образование кварца. С ростом содержания H_2O в исходном материале начало образования кристобалита смещается в сторону более низких температур,

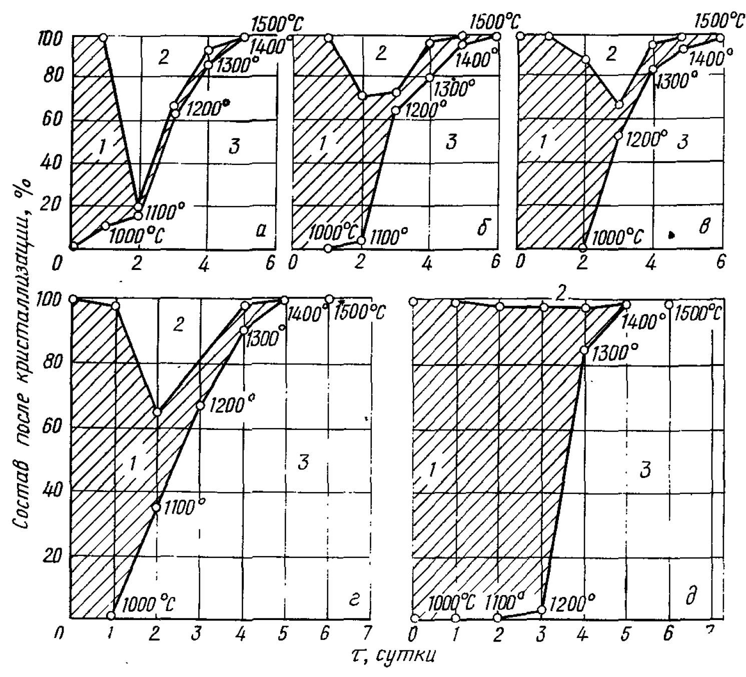


Рис. 4. Состав продуктов кристаллизации в зависимости от температуры и времени обжига различных форм кремнезема:
а — кремнекислота с содержанием воды 9,3%; *б* — то же, 4,3%; *в* — то же, 0,45%; *г* — кварцевая «шерсть», содержание воды 5,7%; *д* — кварцевое стекло; *1* — аморфный SiO_2; *2* — кварц; *3* — кристобалит

причем максимальное содержание кварца и кристобалита также наблюдается при более низких температурах. Например, при содержании в осажденной кремнекислоте 9,3% воды после 24-ч обжига при 1100°С содержание кварца достигает 81% и кристобалита 16%. При тех же условиях в кремнекислоте с 4,3% воды образуется только 30% кварца и 2% кристобалита, а при 0,45% воды — только 10% кварца. При повышении температуры количество кварца уменьшается, а кристобалита растет (при

1400°C достигает 100%). Эти опыты наглядно показывают влияние присутствующих ионов OH на образование кварца и кристобалита. «Кварцевая шерсть» имеет такой же характер кристаллизации, как и осажденная кремнекислота. Уже после 24-ч нагрева при 1000°C образовывался кварц. При 1100°C было обнаружено максимальное содержание кварца — 36%, причем содержание кристобалита составило 33%. С повышением же температуры количество кварца уменьшается, а кристобалита увеличивается. Полный переход в кристобалит осуществляется при 1400°C. Совершенно иным оказалось поведение кварцевого стекла. Еще в исходном стекле рентгенографически было обнаружено содержание 1% кварца, которое оставалось практически постоянным до 1300°C. После 24-ч нагрева при 1200°C появился кристобалит (2%), а при 1400°C кварцевое стекло полностью превратилось в кристобалит.

Различают два механизма действия H_2O [89]. Вода может катализировать процесс кристаллизации, разрывая связи Si—O—Si, но она также может быть источником кислорода для материалов с недостаточным его содержанием, делая их стехиометрическими. Если предположить, что кристобалит предпочтительнее образуется из стехиометрического, а не из восстановленного материала, тогда и второй механизм тоже приведет к увеличению скорости кристаллизации.

В работе [6] описано исследование кристаллизации чистого кварцевого стекла (с примесями $1—2 \cdot 10^{-2}\%$), полученного различными способами: высокочастотным, вакуум-компрессионным и кислородно-водородным. Первые видимые под микроскопом кристаллы на поверхности газоплавленого стекла появились через 72 ч его нагревания при 1350°C, в то время как на образцах стекла, полученного в контакте с графитом (высокочастотный и вакуум-компрессионный способы), первые кристаллы при той же температуре появились через 2—2,5 ч. Таким образом, скорость зарождения центров кристаллизации у электроплавленого стекла примерно в 30—35 раз выше, чем у газоплавленого.

В работе [98] сравнивали кристаллизацию кварцевого стекла, подвергнутого тщательной полировке и кислородно-водородном пламени и необработанного специально. После нагревания в течение часа при 1400°C в первом случае центры кристаллизации не были образованы,

тогда как во втором появление кристобалита было заметио.

Состояние поверхности кварцевого стекла имеет решающее значение при исследовании его кристаллизациоиных свойств. На образцах, подвергнутых механической обработке (шлифовке и полировке), получить устойчивые результаты по кристаллизационным свойствам не представляется возможным, так как микровключения полирующих материалов сильно влияют на процесс поверхностной кристаллизации [6].

Оплавлениая или шлифованая поверхность образца кварцевого стекла, обработанная в горячем 10—12%-ном растворе плавиковой кислоты, имеет более высокую аитикристаллизационную устойчивость. В отличие от обычиых стекол плавленый кремнезем очень чувствителен к влаге. Образцы кварцевого стекла, охлаждаемые воздушной струей, кристаллизуются более интенсивио, чем в случае их охлаждения в сухой атмосфере.

Глава II

Технология изготовления кварцевой керамики

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ

Для получения кварцевой керамики известно применение следующих видов исходных сырьевых материалов: прозрачного кварцевого стекла [11, 36, 38, 41, 43—54, 56, 60—81], иепрозрачного кварцевого стекла [15—19, 21—29, 37, 38, 42, 55], синтетического аморфного кремнезема [12—14] и кристаллического кремнезема [19]. Выбор исходиого материала зависит от требований к получаемым изделиям, массовости производства и др.

Общими при получении кварцевой керамики являются требоваиия в отношении высокой чистоты исходного материала на всех технологических операциях, так как практически все примеси являются активаторами кристаллизации. В связи с этим с целью исключения иамола нежелательных примесей помол и подготовку материала ведут в шаровых мельницах с футеровкой из иепрозрач-

ного кварцевого стекла, а в качестве мелющих тел применяют стержни из прозрачного кварцевого стекла [48, 62]. Кроме того, для мокрого измельчения кварцевого стекла применяют и шаровые мельницы с высокоглиноземистой или муллитовой футеровкой, в качестве мелющих тел при этом используют шары аналогичного состава [14].

Кварцевое стекло (примеияемое обычно в виде трубок) перед помолом подвергается крупному измельчению, травлению в плавиковой [51] или соляной [14] кислоте и многократной промывке водой. С помощью травления достигают удаление поверхностных налетов на стекле, приводящих в ряде случаев к кристаллизации. Вследствие этого материал в дальнейшем обладает повышенной стойкостью к кристаллизации. Благодаря принятой в работе [51] технологии подготовки материала в процессе последующих операций сохранялась высокая степень чистоты исходного сырья и содержание примесей в спеченном материале было только на 0,008% больше, чем в исходном. Последнее показано в табл. 1.

В работе [42] для получения изделий использовали непрозрачное кварцевое стекло с содержанием 99,3% SiO_2, измельчениое металлическими шарами до 0,06 мм и отмытое от железа разбавленной соляиой кислотой. Более тонкий помол осуществляли в металлических барабанах с кварцевыми футеровкой и шарами. Материал при мокром помоле измельчали до содержания примерно 40% фракции мельче 1 мкм. Пептизирующей добавкой служил 10%-ный раствор сульфитно-спиртовой барды.

В работах [37, 38] для сравнения влияния характеристик исходного материала на спеке и кристаллизацию керамики исследования велись с использованием как прозрачного (с содержанием примесей ~ 0,1%), так и непрозрачного кварцевого стекла (с содержаиием примесей около 0,6%). При этом принимали несколько вариантов подготовки исходных материалов: сухой помол в вибромельнице без отмывке от железа, сухой помол в вибромельницах с отмывкой от железа, мокрый помол в стальной шаровой мельнице стальными шарами с последующей отмывкой от железа. Исходные материалы измельчали в вибромельнице в течение 15, 30, 60, 120 и 180 мин. Дисперсность порошка характеризовалась величиной удельной поверхности от 3000 до 10 000 см²/г.

Следует отметить, что непрозрачное кварцевое стек-

Таблица 1. **Химический состав материала по данным**

Название материала	MgO	Mn_3O_4	Al_2O_3	Fe_2O_3
Исходное кварцевое стекло	0,0004	0,00006	0,005	0,002
Обожженный материал или материал отливки	0,001	0,0002	0,01	0,003

ло (плавленый кварц) в отличие от прозрачного может содержать до 1,5—2% нерасплавленного кристаллического SiO_2 (в форме кварца или кристобалита), что крайне неблагоприятно сказывается на процессе спекания [14].

В ряде случаев (например, для варки некоторых марок сверхпрозрачных стекол) необходима кварцевая керамика высокой чистоты [12, 13]. В то же время даже обогащенное природное кварцевое сырье содержит значительное количество красящих примесей —$2\cdot10^{-2}$—$6\cdot10^{-3}$%. В связи с этим для получения кварцевой керамики применяют особо чистый синтетический аморфный кремнезем. Последний получали двумя способами—гидролизом этилового эфира ортокремневой кислоты $Si(OC_2H_5)_4$ и электролизом растворимого калиевого стекла.

Кремнезем, полученный первым способом, имеет зернистую структуру с размерами зерен 2—5 мм, а вторым — пластинчатую (с размерами пластинок 3—5 мм при толщине 1 мм). Синтетический кремнезем в исходном виде представляет собой обезвоженный студень кремнекислоты состава $SiO_2\cdot nH_2O$. Полученный указанными способами кремнезем подвергается предварительной термообработке при 1150—1200°C с целью дегидратации.

В работе [14] для изготовления кварцевой керамики применяли синтетический аморфный кремнезем «кабосил», полученный гидролизом тетраэтилортосиликата и обладающий повышенной антикристаллизационной способностью. В связи с тем что исходный порошок SiO_2 является исключительно тонкодисперсным, монофракционным (со средним диаметром частиц 0,012 мкм) и, как следствие, нетехнологичным, была применена специальная технология для получения из него гранул для даль-

спектрального анализа, %

CuO	Na_2O	TiO_2	CaO	Сумма примесей	SiO_2
0,0002	0,0015	0,0006	0,001	0,0107	99,989
0,0003	0,0015	0,0008	0,002	0,0188	99,981

нейшего мокрого измельчения при получении литейных суспензий.

Для получения кварцевой керамики на основе кристаллического SiO_2 в качестве исходного материала применяли чистый кварцевый песок с содержанием SiO_2 не менее 99,6% [19]. Для уменьшения количества примесей кварцевый песок обрабатывали 12%-ной соляной кислотой.

В ряде случаев к исходному сырьевому материалу вводили добавки для улучшения условий спекания или свойств материала. Например, известно введение небольших добавок Cr_2O_3 с целью повышения степени черноты кварцевой керамики и, соответственно, температуры ее применения [32, 36].

Известны следующие методы формования кварцевой керамики: шликерное литье из водных суспензий, прессование, термопластичное прессование (с применением кремнийорганических смол), термопластичное литье, электрофоретическое формование. При получении кварцевой керамики к отформованному полуфабрикату предъявляются повышенные требования в отношении его плотности. Обусловлено это тем, что в случае высокой плотности полуфабриката требуются не только пониженная температура (или продолжительность спекания), но и создается меньшая поверхность раздела, благоприятствующая протеканию спекания без кристаллизации. Особенно существенно это при получении высокоплотной керамики.

Указанные требования достигаются в случае формования методом шликерного литья или электрофореза из высококонцентрированных суспензий [73]. При этом для шликерного литья могут применяться как тонкозернистые суспензии, так и с зернистым наполнителем. В по-

следнем случае эффективным может оказаться применение вибрации, так называемое «вибролитье» [38].

В работе [16] описан способ шликерного литья кварцевой керамики с добавкой в суспензию водорастворимой смолы (3—10%). После сушки (при 150—200°С) смола отверждается и прочность отливок при изгибе достигает 490 кгс/см^2, что позволяет производить их механическую обработку до обжига.

Недостаточная плотность полуфабриката (сырца) до обжига в ряде работ служила причиной низкой прочности и плотности кварцевой керамики вследствие недостаточного спекания и кристаллизации [20, 38, 42].

Режимы обжига кварцевой керамики выбирают таким образом, чтобы обеспечить высокую скорость спекания без появления существенного количества кристобалита [47, 48, 51]. Спекание кварцевой керамики проводилось в среде воздуха (силитовые печи), газовых печах [37, 76] и вакууме [67]. Интервал температур спекания кварцевой керамики сравнительно узок и поэтому существенную роль играет равномерность температурного поля в печи обжига.

Режимы обжига изделий из кварцевой керамики выбирают таким образом, чтобы при температуре 1000—1300°С (область возможной кристаллизации) обеспечивалась сравнительно высокая скорость нагрева (200—500 град).

В связи с тем что в целом ряде работ не были достигнуты высокие показатели по плотности и прочности кварцевой керамики ввиду ее кристаллизации при спекании, проводились исследования по пропитке материала [16]. В качестве пропиточных веществ опробованы: гидролизованный этилсиликат [16, 19], хлористый алюминий [16], кремнийорганические смолы [42]. В работе [42], например, посредством пропитки кремнийорганической смолой удалось понизить пористость изделий с 18 до 12%, предел прочности при сжатии с 600 до 1000 кгс/см^2, изгибе — со 170 до 250 кгс/см^2.

Для герметизации поверхности кварцевой керамики применяли поверхностное оплавление плазменной горелкой, а также гидрофобные покрытия [16].

В случае применения изделий из кварцевой керамики в объектах, требующих высокой точности размеров, производится ее механическая обработка, например алмазное шлифование.

СУХОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Получение порошков кварцевого стекла с определенной дисперсностью и зерновым распределением является одним из основных процессов при получении кварцевой керамики. Только при одностадийном методе подготовки суспензий [51, 73] измельчение происходит непосредственно в процессе их получения. Процесс сухого измельчения кварцевого стекла осуществляется, как правило, в шаровых мельницах с футеровкой из непрозрачного кварцевого стекла с применением мелющих тел из кварцевого стекла или корунда.

В работах [30, 31, 34] сухое измельчение осуществлялось в вибромельнице как с последующей отмывкой от железа, так и без нее. При этом в зависимости от дисперсности ($S=3000\div10\,000$ см^2/г) продолжительность измельчения составила 15—180 мин и намол железа 0,3—0,45%. Отмывку от железа предварительно измельченного кварцевого стекла производили и в работе [42]. Применение для измельчения кварцевого стекла агрегатов с металлическими рабочими органами представляется нежелательным. Обусловлено это не только дополнительными технологическими трудностями (связанными с отмывкой), но и ухудшением свойств суспензий, полученных на основе таких порошков.

В работе [62] кварцевое стекло измельчали в шаровой мельнице с кварцевой футеровкой (V—175 л, $d_{вн}$—560 мм, l—720 мм, n—48 об/мин). Отношение по массе между загружаемым материалом и мелющими телами принималось 1 : 1 (по 60 кг). Кварцевое стекло применяли в виде высушенного боя трубок (с диаметром 10—20 мм, толщиной стенки 1—2 мм и длиной 20—100 мм).

Мелющие тела представляли собой окатанные стержни из кварцевого стекла (с диаметром 20—40 мм, длиной 40—80 мм, средней массой одного стержня 70—80 г). Насыпная объемная масса мелющих тел составляла 1,36 кг/дм^3 (плотность упаковки 62%). Учитывая сравнительно крупнокусковую загрузку материала, в широкой мельнице осуществлялось как дробление, так и тонкое измельчение.

Кинетика измельчения кварцевого стекла показана на рис. 5. Резкий рост удельной поверхности продукта измельчения наблюдается в первые 80 ч, после чего идет **замедление и превращение измельчения (в области ве-**

личины удельной поверхности 14000 см²/г). На том же рисунке кривой *2* показана зависимость насыпной плотности ρ порошка от продолжительности измельчения. Из полученных данных видно, что насыпная плотность в области указанной дисперсности отличается более чем в два раза, а пористость (пустотность) порошка изменяется от 36 до 70%. Это явление согласуется с известным [99, 100] положением о том, что с уменьшением размеров зерен усиливается роль их слипания, способствующая образованию арок, пустот и тем самым снижению плотности упаковки. С уменьшением размера частиц число контактов между ними в единице объема возрастает, а масса каждой частицы уменьшается. Насыпная плотность полидисперсных порошков зависит в основном от содержащихся в них мелких фракций, определяющих

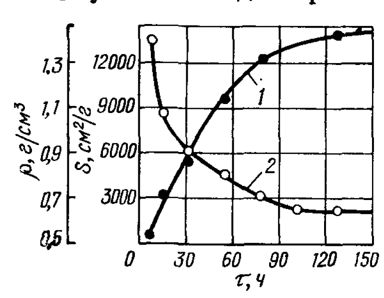


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности (*1*) и насыпной массы (*2*) от продолжительности сухого измельчения кварцевого стекла

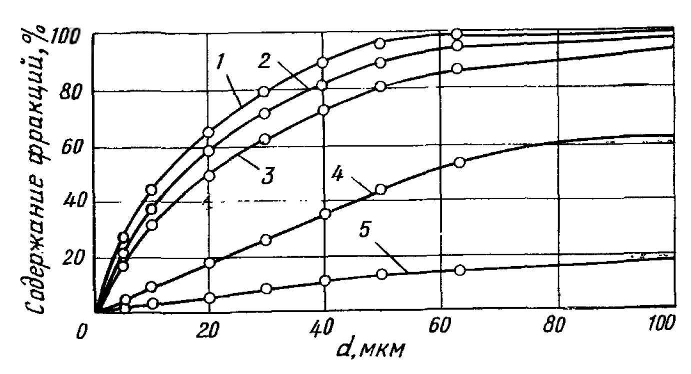


Рис. 6. Интегральные кривые зернового распределения порошков при различной продолжительности измельчения:
1—127 ч; *2*—55 ч; *3*—31 ч; *4*—15 ч; *5*—7 ч

вместе с тем величину среднеповерхностного размера частиц $d_{ср}$. Существует определенная зависимость величины насыпной плотности порошка от $d_{ср}$, и если у тонкодисперсных она составляет 0,6—0,9 г/см³, то для сравни-

тельно крупных даже монофракций (50—63; 63—100; 100—160; 160—200; 200—315 мкм) она находится после утряски в пределах 1,30—1,32 г/см³. У монофракций же 1—1,2 мм, 1,2—1,5 мм, 1,5—2,5 мм насыпная плотность после утряски повышается до 1,38—1,40 г/см³ (пустотность 37—38%). Существенный рост насыпной плотности крупных монофракций обусловлен сравнительно большой массой каждой частицы при меньшем числе контактов между ними в единице объема и меньшей шероховатостью зерен.

На рис. 6 показаны полные (для тонких порошков) и частичные (для крупных порошков) кривые зернового распределения порошков с различной продолжительностью измельчения. Из всех приведенных кривых видна полидисперсность измельченного материала. Порошки с продолжительностью измельчения до 15 ч характеризуются большим числом фракций размером выше 0,1 мм.

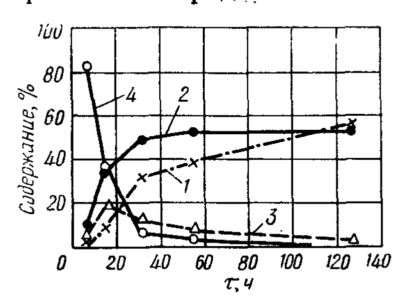


Рис. 7. Изменение содержания различных групп фракций в зависимости от продолжительности измельчения:
1 — до 10 мкм; *2* — 10—50 мкм; *3* — 50—100 мкм; *4* — крупнее 100 мкм

На рис. 7 показано изменение содержания в процессе измельчения отдельных групп фракций, тонкой — до 10 мкм (кривая *1*), средних от 10 до 50 мкм, от 50 до 100 мкм (кривые *2* и *3*) и крупной — свыше 100 мкм (кривая *4*). Если в начальной стадии измельчения преобладающими являются зерна крупнее 50 мкм, то в дальнейшем их удельное содержание резко уменьшается, а фракция>100 мкм и вовсе отсутствует.

В ряде случаев [101] для характеристики дисперсности порошков применяют практику выбора отверстия сита, через которое проходит 80% материала (k_{80}).

В табл. 2 приведены показатели коэффициента полидисперсности $\left(k_п = \frac{k_{90}}{k_{20}}\right)$ для порошков различной степени измельчения.

Из данных табл. 2 следует, что полидисперсность имеет большие показатели для грубодисперсных порошков (продолжительность измельчения 7 и 15 ч). Для по-

Таблица 2. **Показатели коэффициента полидисперсности ($k_п$) для порошков различной степени измельчения**

Продолжительность измельчения, ч	Размер фракции, мкм, соответствующий		$k_п$
	k_{20}	k_{80}	
7	140	3700	26
15	23	1000	43
31	5,4	48	8,9
55	4,5	37	8,2
127	3,6	30	8,4

рошков с удельной поверхностью 6000 см^2/г и выше (продолжительность измельчения более 30 ч) не отмечается существенной разницы в показателях $k_п$.

При получении процесса сухого измельчения кварцевого стекла было отмечено [62], что коэффициент объемной загрузки мельницы φ изменяется по мере измельчения материала. Если объем мелющих тел в процессе помола можно условно считать постоянным, то объем, занимаемый измельчаемым материалом, существенно изменяется ввиду непостоянства его насыпной плотности, что было показано на рис. 5. Между тем известно [102], что φ является одним из факторов, определяющих оптимальное число оборотов мельницы и ее производительность, что следует из уравнения:

$$n = \frac{8}{\sqrt{D_б}} (54 + 2), \tag{1}$$

где n — число оборотов мельницы, об/мин;

$D_б$ — внутренний диаметр барабана мельницы, м;

φ — коэффициент загрузки мельницы.

Следовательно, с изменением φ в процессе измельчения оптимальное число оборотов мельницы должно изменяться. Но поскольку число оборотов мельницы обычно постоянно, оно на различных стадиях помола может отличаться от оптимального. В табл. 3 показана зависимость оптимального значения n от продолжительности измельчения.

Как следует из данных табл. 3, принятые в указанном исследовании обороты мельницы (48 об/мин) являлись заниженными на стадии измельчения с длительностью более 30 ч.

Оптимальными для формования кварцевой керамики являются порошки с продолжительностью помола 40—80 ч. Отмечается существенная анизометрия частиц, особенно когда их размер приближается к толщине исходного стекла. По мере уменьшения размеров зерен их форма приближается к изометричной.

Таблица 3. **Зависимость φ и оптимального значения *n* мельницы от продолжительности измельчения и насыпной плотности порошка**

Продолжительность измельчения, ч	Насыпная плотность, г/см³	φ	*n*, об/мин (1)
7	1,40	0,39	42
15	1,10	0,46	45
31	0,84	0,55	51
175	0,65	0,67	58

Степень отклонения частиц кварцевого стекла от сферической формы была оценена [60] путем сравнения их размеров, определенных ситовым и седиментационным способами, что показано в табл. 4.

Таблица 4. **Зависимость гидравлически эквивалентного диаметра частиц от диаметра частиц по ситовому анализу**

Класс частиц по ситовому анализу, мкм	Гидравлически эквивалентный диаметр частиц, мкм	
	минимальный	максимальный
50—63	48	70
63—100	54	100
100—160	80	150
160—200	110	180
315—400	180	260

Если для фракций 50—160 мкм размеры, определенные разными методами, близки, то для фракций 160—400 мкм наблюдается существенная разница. Общей закономерностью является относительное уменьшение гидравлически эквивалентного диаметра частиц с увеличением их размера.

ШЛИКЕРНОЕ ЛИТЬЕ ИЗ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Общие сведения о шликерном литье и свойствах литейных суспензий

Основные характеристики суспензий и процесса литья

Одной из основных технологических характеристик литейных суспензий является их текучесть. Текучесть — величина обратная вязкости — характеризует подвижность системы под влиянием внешних механических воздействий. Взаимосвязь между скоростью и напряжением сдвига в случае жидкостей или неструктурированных (обычно малоконцентрированных) суспензий определяется законом Ньютона:

$$P = \eta \dot{\gamma}, \qquad (2)$$

где P — напряжение сдвига, дин·см$^{-2}$;
η — коэффициент вязкости, П;
$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, с$^{-1}$.

В отличие от жидкостей и суспензий, описываемых уравнением (2), многие керамические суспензии обладают вязкостью, зависимой от скорости сдвига. В общем виде взаимосвязь между напряжением, скоростью сдвига и вязкостью для структурированных суспензий описывается уравнением [103]:

$$P = \eta_{эф} \dot{\gamma}^n, \qquad (3)$$

где $\eta_{эф}$ — кажущаяся (эффективная) вязкость;
n — показатель, зависящий от свойств суспензии.

При показателях $n < 1$ имеют место тиксотропный, а при $n > 1$ — дилатантный характер течения. Таким образом, суспензии, у которых η с увеличением P или $\dot{\gamma}$ падает, называются тиксотропными. Обратная зависимость — рост η при увеличении P или $\dot{\gamma}$ — характерна для дилатантных систем. У суспензий обнаружен и тиксотропно-дилатантный характер течения [74]. Он характеризуется падением η с ростом P или $\dot{\gamma}$ на первой стадии деформации и ростом η при дальнейшем увеличении P или $\dot{\gamma}$. У суспензий кварцевого стекла в различных случаях могут проявляться все указанные типы течения.

Целый ряд суспензий, проявляющих тиксотропный характер течения, обладает ясно выраженным пределом текучести P_k. Последний обусловлен наличием у таких

суспензий малопрочной сплошной структурой сетки, для разрушения которой необходимо приложить некоторое усилие. Течение таких систем называется пластическим. К ним приложено уравнение Шведова — Бингама, которое устанавливает связь между напряжением сдвига P и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, причем для характеристики поведения системы вводится понятие пластической вязкости $\eta_{пл}$:

$$P = P_k + \eta_{пл} \dot{\gamma}, \qquad (4)$$

В отличие от эффективной η, выражаемой как отношение $P/\dot{\gamma}$ и сильно меняющейся в зависимости от величины P, пластическая η выражается отношением $(P - P_k)/\dot{\gamma}$, а ее значения близки к постоянным в достаточно широких интервалах P и $\dot{\gamma}$. Различают значения статического предела текучести P_{k_1} и динамического P_{k_2} [104—106].

Дилатантные суспензии не имеют предела текучести. Дилатансия — обычно присуща высококонцентрированным стабилизированным суспензиям [103, 107—110]. Она обусловлена отсутствием в системе достаточного объема дисперсионной среды. Вследствие этого с повышением напряжения сдвига, сопровождающимся смещением частиц в состояние менее плотной упаковки, вода всасывается в возникающие поры, система увеличивается в объеме и ужесточается, а ее вязкость возрастает.

Дилатансия, как правило, является нежелательным явлением и в целом ряде случаев причиняет неудобства при протекании различных технологических процессов. Некоторая тиксотропия суспензий является допустимой и может являться необходимой для достижения их полной седиментационной устойчивости. Некоторые из факторов, определяющих тиксотропный характер течения, могут в то же время уменьшать дилатансию.

Требования, предъявляемые как к суспензиям для литья, так и к самому его процессу, можно условно классифицировать на три группы: 1) относящиеся непосредственно к исходной суспензии; 2) определяющие поведение суспензии при литье; 3) требования к полученному полуфабрикату.

Исходные суспензии должны обладать высокими концентрацией твердой фазы и седиментационной устойчивостью, хорошей текучестью, достаточной для свободного заполнения литейной формы. Они не должны обладать

сильно выраженными аномалиями реологического поведения — тиксотропией и дилатансией. В то же время незначительная тиксотропия в ряде случаев может оказаться полезной, а определенная дилатансия — допустимой. Суспензии должны быть свободными от воздушных включений. С промышленной точки зрения особенно важным является постоянство свойств суспензий во времени, хорошая их воспроизводимость в различных партиях (при некотором колебании соотношения компонентов и химического состава). Суспензии должны обладать дисперсностью и зерновым распределением, подходящим для получения как высокой плотности отливки, так и ее целостности после литья.

В процессе литья по сливному методу вязкость суспензий не должна возрастать выше значений, позволяющих свободное удаление ее излишка. Набранная масса, однако, должна обладать прочностью, достаточной для ее удержания на литейной форме. Наращивание (набор) массы на форме должно осуществляться с определенной скоростью. При слишком большой скорости литья затрудняется регулирование требуемой толщины; кроме того, при этом могут забиваться проходы в литейной форме. Литье с малой скоростью может приводить к повышенной осаждаемости твердой фазы и существенному изменению свойств суспензии. Последнее может обусловливать и неравномерность свойств отливки по толщине. Существенным требованием является и время извлечения отливки из формы (время, по истечении которого отливка может быть извлечена из формы). Извлечению отливки должна предшествовать определенная (в очень малых размерах) усадка.

Полученные шликерным литьем отливки должны обладать существенной прочностью, плотностью, малой усадкой и бездефектностью при сушке. Эти требования являются более жесткими для крупногабаритных отливок. Последние, в случае малой их прочности, могут деформироваться или разрушаться под действием собственной массы. Очень важна и высокая плотность упаковки в них твердой фазы, что является определяющим для спекания и качества материала при получении кварцевой керамики. Даже незначительные (до 0,2—0,3%) усадки крупногабаритных отливок кварцевой керамики при сушке могут приводить к их разрушению. Достижение бездефектности отливок регулируется преимущест-

венно зерновым составом [51]. Как показывает анализ перечисленных требований, последние во многом являются противоречивыми. И, как следствие, выбор оптимальных параметров исходной суспензии и процесса литья чаще всего является компромиссным.

К примеру, применение полидисперсного зернового состава с существенным содержанием крупной фракции позволяет получать высококонцентрированные суспензии, повышенную плотность и прочность отливки, малую их усадку при сушке. Однако такие суспензии проявляют повышенную склонность к расслоению. Суспензии, обладающие тиксотропными свойствами, отличаются, как правило, полной седиментационной устойчивостью, но дают меньшую плотность отливки, а также могут захватывать и удерживать воздушные включения. Предельное концентрирование суспензий резко повышает их седиментационную устойчивость, повышает плотность отливки, увеличивает скорость набора массы, но приводит к ярко выраженному дилатантному поведению, затрудняющему литье. Все факторы, обусловливающие высокую плотность упаковки набранной массы, приводят в то же время к резкому уменьшению скорости литья. Повышенная степень дисперсности приводит не только к повышенной устойчивости суспензии, но и к уменьшению скорости литья и увеличению усадок при сушке.

Таким образом, сочетание всех требуемых свойств в одной суспензии недостижимо, и выбор необходимых ее параметров должен производиться индивидуально, применительно к конкретному типу получаемых изделий. Для этого необходим выбор одного основного требования, которое являлось бы определяющим в конкретном случае. Остальные (побочные) параметры должны вывыбираться в пределах допустимых величин. К примеру, при получении крупногабаритных сравнительно толстостенных изделий не массового производства определяющими параметрами являются плотность отливки, величина усадки при сушке (с целью сохранения целостности отливки). Последнее достигается применением предельно концентрированных крупнодисперсных суспензий. Побочными параметрами в данном случае будут скорость литья и седиментационная устойчивость. Указанные параметры, однако, могут регулироваться плотностью суспензии. В случае же массовых изделий меньшего размера, если не требуется высокая их плотность,

допустимо некоторое уменьшение плотности отливки с одновременным повышением скорости набора массы.

Основные количественные характеристики

Несмотря на разнообразие керамических суспензий, их состав всегда характеризуется определенным соотношением твердого компонента (дисперсной фазы) и жидкой фазы (дисперсионной среды). Высококонцентрированные суспензии, особенно с тиксотропным характером течения и обладающие пределом текучести, могут удерживать и определенный объем газовой фазы [111].

Стабилизированные суспензии кварцевого стекла, несмотря на высокую их концентрацию, не содержат газовой фазы. Газовая фаза в небольшом объеме может содержаться в нестабилизированных суспензиях или в суспензиях, полученных методами суспендирования или предельного насыщения до стабилизации.

Различается содержание дисперсионной среды в суспензии по массе, выражаемое в процентах влажности W, и объемное C_w, показывающее отношение объема дисперсионной среды к общему объему суспензии. В ряде случаев более удобной является характеристика объемного содержания твердой фазы, выражаемая или в процентах, или в долях заполнения объема C_v, которая равна $1 - C_w$. Последняя величина является общепринятой в коллоидной химии и реологии, в этой связи она целесообразна и для характеристики керамических суспензий.

С точки зрения сравнительной оценки концентрации суспензий на основе материалов с различной плотностью объемное содержание твердой фазы более показательно, хотя W остается общеупотребительной и практически удобной характеристикой. Общепринятой характеристикой суспензий является и их плотность ρ_c.

Легко выводится зависимость между различными показателями суспензий:

$$W = \frac{\rho_{т.ф.} - \rho_c}{\rho_c (\rho_{т.ф.} - 1)} \cdot 100\%, \qquad (5)$$

$$C_v = 1 - \left[\frac{W \rho_{т.ф}}{(100 - W) \rho_ж + W \rho_{т.ф}} \right], \qquad (6)$$

$$\rho_c = \left[\left(\frac{W}{100}\ \rho_{т.ф}\right) + \rho_{т.ф}\right] \Big/ \left[1 + \left(\frac{W}{100}\ \rho_{т.ф}\right)\right], \qquad (7)$$

где $\rho_{т.ф}$, ρ_c, $\rho_ж$ — плотность соответственно твердой фазы, суспензии, жидкости.

Формулы (6) и (7) верны, если $\rho_ж = 1$ г/см^3.

Суспензии могут характеризоваться и удельной концентрацией твердой фазы Q_0:

$$Q_0 = \frac{(\rho_c - \rho_ж)\ \rho_{т.ф}}{\rho_{т.ф} - \rho_ж}. \qquad (8)$$

Объемное содержание твердой фазы C_v может быть определено также из соотношения

$$C_v = Q_c/\rho_{т.ф}. \qquad (9)$$

Соотношения между показателями W, C_v, Q_0 и ρ_c для суспензий кварцевого стекла показаны на рис. 8.

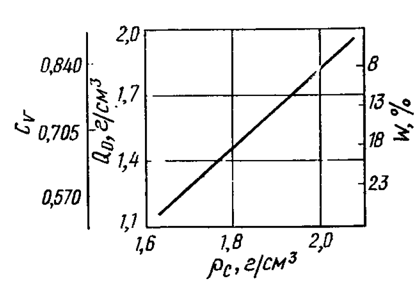


Рис. 8. Взаимосвязь между показателями объемного содержания твердой фазы, удельной концентрации твердой фазы, влажностью плотностью суспензий кварцевого стекла

При наличии в суспензии газовой фазы ее объемное содержание определяется по формуле

$$g_v = \frac{W_к - W_и}{100}, \qquad (10)$$

где $W_к$ — кажущаяся влажность суспензии, принимаемая по плотности суспензии без учета содержания воздушных включений;

$W_и$ — истинная влажность суспензии, определяемая общепринятым методом высушивания [112].

В процессе подготовки суспензий бывает необходимо производить разбавление их водой. Объем дополнительно вводимой воды ΔW при этом определяется из соотношения:

$$\Delta W = \left(\frac{Q_0}{Q_{кон}} - 1\right) V, \qquad (11)$$

где V — исходный объем суспензии;

Q_0 и $Q_{кон}$ — удельная концентрация твердой фазы соответственно в исходной и требуемой суспензии.

Эти величины удобнее находить графически (рис. 8) по данным плотности суспензии.

При повышении плотности суспензий способом их насыщения массу вводимого порошка ΔP находят из соотношения

$$\Delta P = (Q_{кон}/Q)\ V_{исх}. \qquad (12)$$

Объем суспензии после введения дополнительного количества порошка $V_{кон}$ увеличится по сравнению с исходным $V_{исх}$. Его находят из соотношения

$$V_{кон} = V_{исх} + \Delta P/\rho_{т.ф}. \qquad (13)$$

Плотность суспензии после насыщения $\rho_{кон}$ определенным количеством порошка ΔP находят из соотношения

$$\rho_{кон} = (P_{исх} + \Delta P)\Big/\left(V_{исх} + \frac{\Delta P}{\rho_{т.ф}}\right), \qquad (14)$$

где $P_{исх}$ и $V_{исх}$ — масса и объем суспензии до насыщения.

Плотность суспензии после дополнительного введения жидкости $\rho_{кон}$ находят из соотношения

$$\rho_{кон} = (P_{исх} + \Delta W)\Big/\left(V_{исх} + \frac{\Delta W}{\rho_ж}\right). \qquad (15)$$

Кроме общепринятого выражения концентрации суспензий посредством W, C_v или т : ж, было предложено для этой цели понятие об «относительной степени концентрации» суспензии n_v.

Под последним принято [73] отношение доли объемного заполнения суспензии твердой фазой C_v к предельно возможной степени объемного заполнения $C_{v\,crit}$. Последнюю можно назвать критической объемной концентрацией. Таким образом:

$$n_v = C_v/C_{v\,crit}. \qquad (16)$$

Величина $C_{v\,crit}$ должна быть приближенно равна той величине концентрации, при которой имеет место плотная упаковка частиц суспензии. При концентрациях, соответствующих этой упаковке, вязкость системы стремительно возрастает и система переходит в твердообразное состояние.

В случае суспензий, применяемых для шликерного литья керамических материалов, за значение $C_{v\,crit}$ с до-

статочной степенью точности может быть принят коэффициент упаковки твердого вещества, набираемого за счет капиллярных сил формы. Учитывая, что $k_{уп}$ отливки определяется после ее сушки, расчет $C_{v\,crit}$ должен вестись по формуле

$$C_{v\,crit} = k_{уп} - (У_{об}/100), \qquad (17)$$

где $У_{об}$ — объемная усадка отливок при сушке.

Величина $C_{v\,crit}$ в общем случае может определяться как $k_{уп}$ твердой фазы осадков, полученных центрифугированием предельно концентрированных (во избежание их расслоения) исходных суспензий.

Таблица 5. **Показатели C_v, $k_{уп}$, $C_{v\,crit}$, n_v для суспензий различных керамических материалов**

Материал	C_v	$k_{уп}$	Усадка линейных, %	$C_{v\,crit}$	n_v	Литература
Al_2O_3	0,37	0,75	—	0,7	0,53	[113]
ZrO_2	0,2—0,4	0,69	1,0	0,66	0,3—0,6	[114]
TiC	0,31	0,60	—	0,55	0,55	[115]*
ZrC	0,32	0,55	—	0,50	0,64	[115]*
ZrBr	0,30	0,50—0,55	3,0	0,41—0,46	0,65—0,73	[116]
Mo	0,37	0,55—0,57	—	0,50—0,52	0,71—0,74	[117]
SiO_2(1)	0,72	0,83	1,0	0,80	0,90	[73]
SiO_2(2)	0,74	0,87	0,5	0,85	0,85	[73]
SiO_2(3)	0,76	0,89	0,1	0,89	0,86	[73]
SiO_2(4)	0,82	0,90	0,05	0,90	0,91	[73]
SiO_2(5)	0,84	0,92	0,05	0,92	0,92	[73]

* Дроздецкая Г. В. Разработка технологии производства изделий из тугоплавких фаз переменного состава методом шликерного литья и исследование взаимодействия этих фаз с водой. Автореф. канд. дис. Л., 1968.

В табл. 5 по известным литературным данным плотности отливки и влажности для суспензий на основе различных керамических материалов рассчитаны значения их: C_v, $C_{v\,crit}$, n_v.

Как следует из табл. 5, для всех случаев, за исключением суспензий SiO_2, отмечается сравнительно низкий показатель относительной концентрации n_v. Для суспензий же SiO_2, несмотря на существенную разницу C_v, показатели их n_v близки.

Предлагается следующая классификация суспензий по величине показателей их n_v: суспензии с $n_v > 0{,}90$ — предельно концентрированные; 0,86—0,90 — высококонцентрированные; 0,75—0,86 — среднеконцентрированные; $< 0{,}75$ — малоконцентрированные. Указанным степеням концентраций для суспензий кварцевого стекла соответствуют следующие значения минимальной вязкости: 6 П 2,5—6 П; 0,7—2,5 П; $<$0,7 П соответственно. Верхний предел значений n_v для предельно концентрированных суспензий составляет 0,90—0,96, т. е. величина их n_v при этом приближается к показателю $C_{v\,\mathrm{crit}}$. Эти концентрации могут быть названы критическими n_{vc}. Им соответствуют как повышенные значения минимальной вязкости, так и сильно выраженные дилатентные свойства, препятствующие использованию таких суспензий для литья.

Величина n_v по сравнению с показателем объемного содержания дисперсионной среды C_w является более существенной для целого ряда свойств суспензий. Если величина $1 - C_v$ показывает долю объемного содержания дисперсионной среды (C_w) в суспензии, то показатель $1 - n_v$ — кинетически свободную ее долю $C_{w\,\mathrm{к}}$, т. е.

$$C_w = 1 - C_v; \tag{18}$$

$$C_{w\,\mathrm{к}} = 1 - n_v. \tag{19}$$

Показатель кинетически свободной дисперсионной среды $C_{w\,\mathrm{к}}$ определяет долю жидкости, участвующей в движении и обеспечивающей подвижность системы. Разница в показателях C_w и $C_{w\,\mathrm{к}}$ показывает суммарную долю физически и химически связанной дисперсионной среды (C_f), т. е.

$$C_f = C_w - C_{w\,\mathrm{к}}. \tag{20}$$

Последняя может быть названа кинетически связанной дисперсионной средой.

Все факторы, определяющие плотность упаковки массы при литье (дисперсность, зерновое распределение, стабилизация, коагуляция, целый ряд технологических параметров), таким же образом определяют и величины $C_{v\mathrm{crit}}$, n_v, $C_{w\,\mathrm{к}}$. Повышение $k_{\mathrm{уп}}$ массы при литье при равной концентрации суспензии приводит к такому же понижению n_v и, соответственно, повышению доли кинетически свободной дисперсионной среды $C_{w\,\mathrm{к}}$.

На рис. 9 показана номограмма, связывающая показатели $C_{w\,к}$, n_v, $C_{v\,crit}$ и C_v суспензий. С помощью этой номограммы можно выполнять следующие операции: по известным C_v и $C_{v\,crit}$ находить n_v и $C_{w\,к}$, по известным C_v и n_v (или $C_{wк}$) находить $C_{v\,crit}$, по известным $C_{w\,crit}$ и n_v (или $C_{w\,к}$) находить C_v. Для нахождения n_v (или $C_{w\,к}$), например, необходимо из оси C_v провести пер-

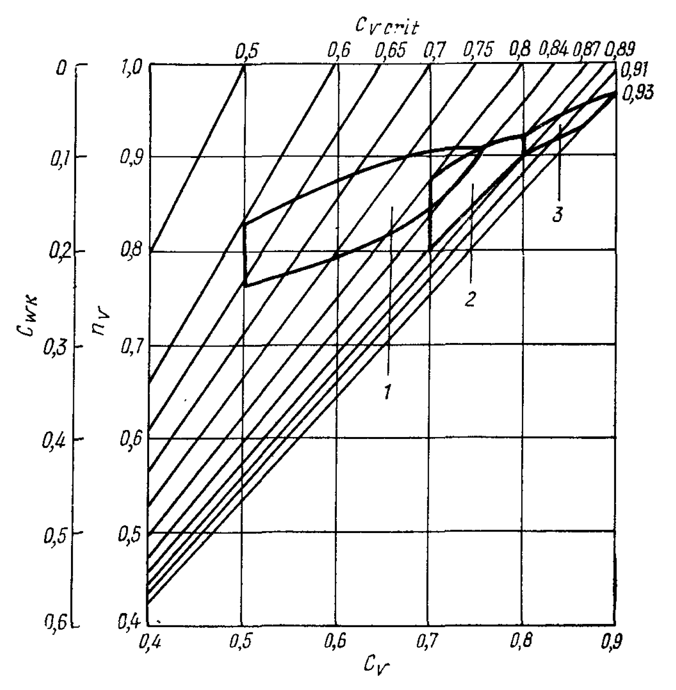


Рис. 9. Взаимосвязь между показателями объемного содержания, кинетически свободной дисперсионной среды, относительной степени концентрации, критической объемной концентрации твердой фазы и объемного содержания твердой фазы суспензий:

1—3 — области указанных соотношений для суспензий кварцевого стекла, полученных различными методами: двустадийным, суспендирования, а также с последующим насыщением (*1*); одностадийным (*2*); одностадийным с насыщением (*3*)

пендикуляр до пересечения с наклонной линией с соответствующим значением $C_{v\,crit}$. Из точки пересечения проводится перпендикуляр к осям n_v (или $C_{w\,к}$), который и показывает искомые величины. Номограмма имеет общий характер для всех суспензий: все величины на ней безразмерны.

Там же приведены области указанных величин для суспензий кварцевого стекла, полученных различными методами.

Мокрое измельчение кварцевого стекла (одностадийный метод получения суспензий)

Сущность одностадийного метода

С целью значительного сокращения общего цикла измельчения и получения высококонцентрированных суспензий был разработан и изучен способ одностадийного мокрого измельчения кварцевого стекла [51, 73]. Благодаря этому предоставилась возможность, исключая операцию сухого измельчения, получить предельно концентрированные (с влажностью вплоть до 11%) суспензии, позволяющие после их стабилизации достичь высокую степень упаковки твердого вещества в отливке. Сущность данного метода заключается в следующем. Предварительно дробленое кварцевое стекло без промежуточного сухого измельчения подвергается непосредственно мокрому помолу в шаровой мельнице для получения суспензии.

В связи с этим характерной особенностью мокрого измельчения кварцевого стекла является совмещение в одном агрегате (шаровой мельнице) процессов как дробления, так и тонкого измельчения. Исходный материал для помола — бой кварцевого стекла в виде трубок с максимальным размером (по длине) до 50—70 *мм* на первой стадии измельчения (обычно 1—2 *ч*) дробится до размеров, не превышающих 1—2 мм, и в дальнейшем происходит тонкий помол. Материал по мере измельчения постепенно переходит из крупнокускового в состояние суспензии, при этом плотность собственно суспензии возрастает и приближается к рассчитываемой. Находящаяся в начальный период помола в мельнице вода, рассчитанная для достижения определенной плотности суспензии, является вначале избыточной, так как материал находится в виде крупных кусков. Постепенно, по мере измельчения материала, вода идет на смачивание вновь образующейся при помоле поверхности. При этом за счет образования кремнекислоты суспензия несколько разжижается (понижается ее вязкость).

Учитывая, что плотность суспензии в процессе из-

мельчения возрастает, «мелющая способность» или эффективная плотность мелющих тел, выражаемая разностью в плотности мелющих тел ($\rho_{м.т}$) и суспензии $\rho_с$, т. е.

$$\Delta\rho = \rho_{м.т} - \rho_с \qquad (21)$$

постепенно уменьшается. Кроме того, по мере увеличения плотности (а следовательно, и вязкости) суспензии при помоле ударный механизм измельчения постепенно переходит в истирающий.

Кроме указанных факторов, на кинетику мокрого измельчения кварцевого стекла исключительное влияние оказывает температура саморазогрева суспензии при помоле, достигаемая, в основном, за счет работы трения. Последняя зависит от влажности суспензии, соотношения в загрузке материала и мелющих тел, от их размера и теплоизоляционных свойств футеровки мельницы. В зависимости от этих факторов температура на конечной стадии измельчения достигает 35—75°С. Рост температуры интенсифицирует процесс измельчения прежде всего за счет уменьшения вязкости суспензии и, что особенно важно, уменьшения ее дилатантных свойств. Температура суспензии при измельчении оказывает существенное влияние на ее свойства.

Известно, что кремнезем отличается хорошей смачиваемостью водой. Этот процесс является экзотермическим, и общее количество связанной (гидратированной) воды резко изменяется с повышением температуры. Известно также, что даже адсорбированные газы воздуха уменьшают величину эффекта смачивания. Повышение температуры при измельчении способствует уменьшению прочности водных слоев из-за большей подвижности ионов, что должно приводить к уменьшению количества связанной и увеличению свободной воды в суспензии. Повышение температуры суспензии способствует лучшей ее дефлоккуляции и лучшему удалению захваченного воздуха. Доказательством вышеприведенного является значительно (в три—четыре раза) меньшая вязкость суспензий, полученных по одностадийному методу по сравнению с двухстадийным при одинаковых значениях влажности (25—26%). Кроме того, меньшее количество связанной воды благоприятствует получению более плотной отливки.

Повышение температуры при помоле способствует также некоторому понижению pH суспензии. Этот эффект вызван следующим. Известно [118], что вода в очень малой степени диссоциирует по уравнению: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ Реакция эта эндотермическая и поэтому с повышением температуры равновесие в ней смещается вправо, т. е. степень диссоциации воды возрастает. Таким образом, более высокой температуре соответствует меньшее значение pH суспензии в процессе измельчения.

На производительность мокрого измельчения в шаровых мельницах влияют следующие факторы: скорость вращения барабана; количество мелющих тел; размер, форма и плотность мелющих тел; количество, крупность и свойства измельчаемого материала; количество воды; степень заполнения объема мельницы; тонина помола и прочее. Основными величинами, которые характеризуют помол, являются степень заполнения барабана шаровой мельницы мелющими телами ($\varphi_ш$) и суммарное заполнение (φ_c). Под последним понимается отношение суммы объемов мелющих тел и суспензии ($V_ш$, V_c) к объему барабана мельницы ($V_б$), т. е.:

$$\varphi_c = (V_ш + V_c)/V_б \,. \qquad (22)$$

Соотношение в загрузке материала и мелющих тел удобно характеризовать показателем активной зоны измельчения α, соответствующем отношению объема пустот между мелющими телами к объему суспензии, т. е.

$$\alpha = \left(\frac{G_ш}{\rho_{нас}} - \frac{G_ш}{\rho_ш}\right)/V_c \,, \qquad (23)$$

где G — масса мелющих тел (шаров);
$\rho_{нас}$, $\rho_ш$ — насыпная и объемная массы мелющих тел;
V_c — объем суспензии, который равен

$$V_c = (G_м/\rho_м) + V_в \,, \qquad (24)$$

где $G_м$, $\rho_м$ — масса материала;
$V_в$ — объем воды.

В том случае, когда $\alpha = 1$, все пустоты между мелющими телами должны быть заполнены суспензией и уровень последней соответствует уровню мелющих тел в

мельнице. При значении α, меньшем 1, суспензия не только заполняет пустоты между мелющими телами, но находится в определенном объеме и над ними. С уменьшением α увеличивается доля объема суспензии, не заполненной мелющими телами, что ведет к уменьшению скорости измельчения.

В качестве мелющих тел для одностадийного мокрого измельчения кварцевого стекла применяли [73] стержни из прозрачного кварцевого стекла. Изучена также возможность применения для этих целей корундовых мелющих тел.

Помол мелющими телами из кварцевого стекла[1]

Исследование процесса мокрого измельчения мелющими телами из кварцевого стекла с размерами, как при сухом помоле, осуществлялось в шаровой мельнице емкостью 170 л. На рис. 10 показана кинетика измельчения и зависимость некоторых свойств нестабилизированной суспензии и отливок от продолжительности помола при следующем режиме: конечная плотность суспензии ρ_c 1,87 *г/см*^{3}, $\varphi_ш$ 0,33; α 0,48; φ_c 0,43.

Как следует из рис. 10, в процессе измельчения отмечается существенный рост температуры и плотности суспензии и уменьшение значения ее pH. Последнее обусловлено увеличением при помоле удельной поверхности кварцевого стекла, поверхность которого реагирует с водой с образованием кремнекислоты. Это в свою очередь приводит к некоторому разжижению суспензии, что выражается в падении ее вязкости. Аналогично этому повышается плотность отливок, полученных из нестабилизированных суспензий. Таким образом, в интервале дисперсности суспензий, показанной на рис. 10, повышение тонины помола твердой фазы, обусловливая ее гидратацию и дефлоккуляцию, приводит к повышению плотности отливок. Некоторое повышение плотности отливок (с 1,76 до 1,78 *г/см*^{3}) с увеличением содержания тонких фракций в суспензии было отмечено также в работе Л. А. Букина и др. [67].

Указанная зависимость нарушается при получении значительно более тонкодисперсных суспензий, плотность отливок из которых понижается.

---

[1] Исследования проведены автором совместно с Т. П. Свояковой.

Зависимость указанных на рис. 10 свойств и кинетика измельчения существенно определяются плотностью (влажностью) суспензии. На рис. 11 показана кинетика измельчения, а также зависимость t и ρ_c от τ для сус-

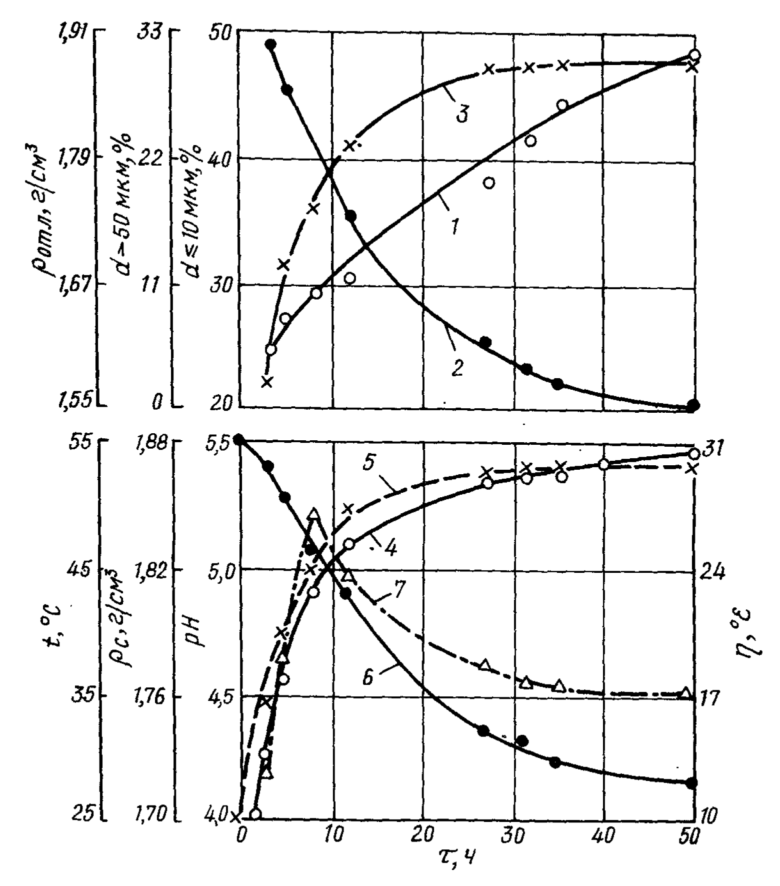


Рис. 10. Зависимость свойств нестабилизированной суспензии кварцевого стекла от продолжительности помола:
1 — содержание тонкой фракции (≤ 10 мкм); 2 — содержание крупной фракции (≥ 50 мкм); 3 — плотность отливки; 4 — плотность суспензий; 5 — температура; 6 — pH; 7 — вязкость по истечению

пензий различной плотности: 1,92 г/см³ (кривые с индексом *а*) и 1,77 (с индексом *б*). Если для малоплотной суспензии температура на конечной стадии ее измельчения не превышает 39°С, то для высокоплотной достигает 74°С. Характерно и то, что на всех стадиях измельчения

высокоплотная суспензия является более тонкодисперсной, что следует из данных содержания различных групп фракций (кривые 1—3). Суспензии большей плотности при литье показывают большее значение плотности отливки (кривые 6).

Уменьшение температуры при помоле (например, за счет температуры в помещении или загрузки) приводит к существенному замедлению процесса. К примеру, ско-

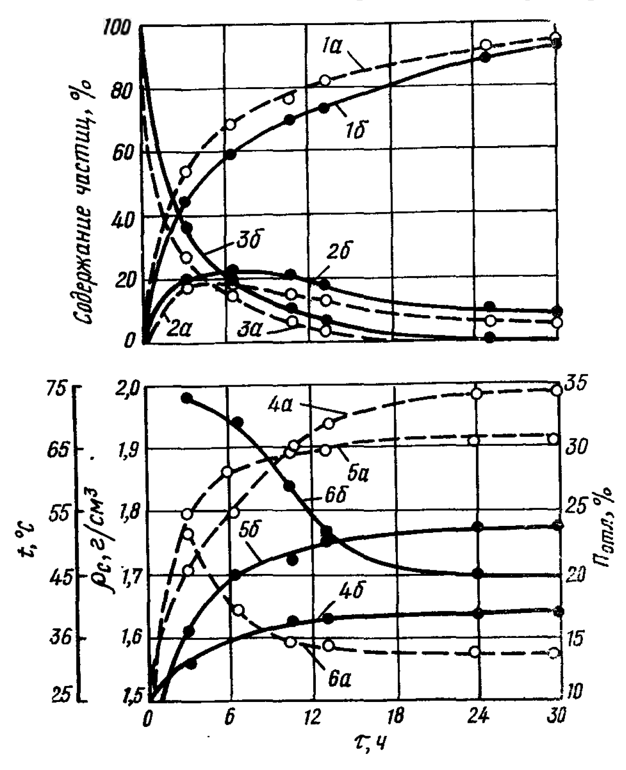


Рис. 11. Зависимость содержания фракций < 50 мкм (1), 50—100 мкм (2), >100 мкм (3), температуры (4), плотности суспензии (5) и плотности отливки (6) от продолжительности помола: а — суспензия кварцевого стекла с ρ_c =1,92 г/см³; б — ρ_c = =1,77 г/см³

рость помола суспензии с ρ_c=1,92 *г/см*³ уменьшается примерно вдвое при понижении температуры на конечной стадии с 70 до 60°С. Объяснимо это тем, что с увеличением температуры (в определенном интервале) су-

щественно уменьшается дилатансия суспензий, во многом обусловливающая скорость измельчения.

Температура саморазогрева при помоле наиболее существенно зависит от плотности (влажности) суспензии и показателя активной зоны измельчения α. Например, при увеличении показателя α с 0,45 до 0,90 при 24-ч помоле суспензии с $\rho_c=1,88$ *г/см*³ температура возрастает с 56 до 74°С. Величина α существенно влияет и на кинетику измельчения; в приведенном случае за 9 ч помола при $\alpha=0,9$ достигалась такая же дисперсность суспензии, как за 24 ч при $\alpha=0,45$.

Зависимость тонины помола, вязкости и температуры суспензии на 24-м часу ее измельчения от плотности суспензии показана на рис. 12. С увеличением плотности

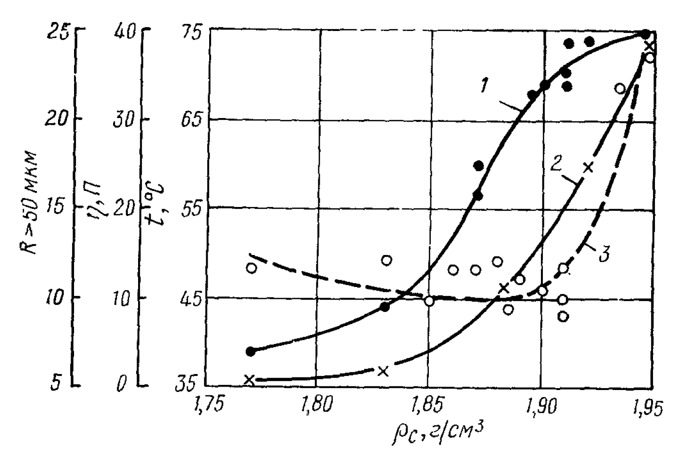


Рис. 12. Зависимость температуры (1), вязкости (2) и остатка на сите 50 мкм (3) от плотности суспензии кварцевого стекла при 24-ч измельчении

суспензии резко возрастает как ее температура, так и вязкость. Скорость помола (по содержанию частиц $\geqslant$ 50 мкм) имеет наибольшее значение при $\rho_c=1,85\div1,91$ *г/см*³ и резко замедляется при ρ_c выше 1,92 *г/см*³. На рис. 12 приведены данные по минимальной вязкости суспензий, соответствующие конечной температуре их измельчения. Вязкость суспензии кварцевого стекла резко падает с ростом температуры и поэтому показанный на рисунке рост η с увеличением ρ_c более пологий, чем при одинаковой температуре.

Если сравнивать не минимальные значения η, определенные при малых напряжениях сдвига (10—50 дин. см$^{-2}$), а в широком их диапазоне, то окажется, что относительная разница в вязкости между суспензиями с различными значениями плотности уменьшается. Например, для суспензий с ρ_c=1,83 и 1,92 г/см^3 конечная температура помола составляет 42 и 72°С соответственно. Если η суспензии с ρ_c=1,83 г/см^3 в интервале напряжений сдвига с 20 до 6500 дин·см$^{-2}$ возрастает в 15 раз (с 2 до 30П), то для суспензии с ρ_c=1,92 г/см^3 только в 2,2 раза (с 26 до 56 П). Таким образом, температура, определяя дилатансию, в большой мере является определяющей при мокром измельчении. При увеличении плотности суспензий выше 1,92—1,93 г/см^3 дилатансия их проявляется все в большей степени даже при высокой температуре, что существенно замедляет скорость измельчения.

При плотности суспензий менее 1,80 г/см^3 дилатансия отсутствует, но скорость измельчения меньше, чем в области больших концентраций. Очевидно, вязкость суспензии не должна быть ниже определенного уровня, при котором еще сохраняется максимальное действие мелющих тел. Известно [107], например, что при диспергировании пигментов в шаровых мельницах оптимальной считается вязкость пасты в пределах 30 П.

Существенный рост температуры при помоле в области высоких значений плотности суспензии обусловлен следующим. Теплоемкость воды в шесть раз больше теплоемкости кварцевого стекла и поэтому влажность суспензии (наряду с ее η) является основным фактором, определяющим температуру помола. К примеру, при увеличении плотности суспензии с 1,80 до 1,93 г/см^3 ее вязкость возрастает в 15 раз, а объемное содержание воды в загрузке уменьшается в 1,5 раза.

Резкое замедление скорости измельчения при увеличении ρ_c выше 1,92—1,93 см^3/г обусловлено сильным повышением вязкости и дилатансии системы, уменьшением «мелющей способности» (эффективной плотности) мелющих тел (вследствие уменьшения $\Delta\rho$).

Существенное влияние на кинетику измельчения оказывает размер мелющих тел. С уменьшением их размера возрастает удельная поверхность мелющей загрузки (соответственно площадь контакта с размалываемым материалом), что ускоряет процесс измельчения. К примеру,

применение более мелких (в 2—2,5 раза по массе) мелющих тел при одинаковых значениях α способствует ускорению помола примерно вдвое. Однако при этом существенная часть материала (до 15—20%) может оказаться недомолотой (с размером частиц выше 0,5 мм). Последнее вызвано недостаточной ударной силой мелющих тел на первой стадии измельчения, когда происходит дробление крупнокускового кварцевого стекла. И поэтому наличие в мелющей загрузке крупных мелющих тел является необходимым.

Интенсификация помола может достигаться также повышением температуры на первой стадии измельчения. Последнее может достигаться или предварительным нагревом материала загрузки или поддержанием определенной температуры корпуса мельницы перед началом помола. За счет предварительного нагрева корпуса мельницы и мелющих тел представляется возможным поднять температуру при помоле и повысить его скорость на 20—40% за счет сокращения «инкубационного» периода измельчения [73].

Увеличение степени заполнения барабана мельницы мелющими телами $\varphi_ш$ выше 0,30—0,35 при сохранении постоянной величины α приводит к некоторому уменьшению скорости помола. Однако учитывая, что с увеличением $\varphi_ш$ увеличивается и количество измельчаемого материала, производительность мельницы при этом возрастает за 10—20%.

На кинетику измельчения оказывает значение и показатель суммарного заполнения барабана мельницы мелющими телами и суспензией (φ_c). При увеличении φ_c с 0,45 до 0,65 при α=0,75 скорость измельчения уменьшашается примерно в 1,5 раза. Характерно, что при повышении φ_c увеличивается количество фракций >0,5 мм (недомол). Так, если при φ_c=0,45 недомол отсутствует, то при φ_c=0,58 он составляет 5%, а при φ_c=0,65÷10%. Удельный намол мелющих тел при этом не изменяется.

Сравнение данных по кинетике сухого и мокрого измельчения мелющими телами из кварцевого стекла показывает существенное (в три — пять раз) ускорение процесса при мокром помоле. Эффективность мокрого измельчения по сравнению с сухим объясняется прежде всего тем, что вода является одним из наиболее поверхностно активных веществ по отношению к кремнезему [119, 120].

В работе [121] эффективность мокрого измельчения материалов в шаровых мельницах по сравнению с сухим объясняют адсорбционным понижением прочности, насыщением ненасыщенных связей измельчаемого материала, дезагрегирующим действием воды, большей удельной энергией удара шаров и меньшим демпфирующим действием суспензии по сравнению с порошками в слое.

Помол корундовыми мелющими телами

Одним из недостатков мокрого измельчения кварцевого стекла с применением мелющих тел из плавленого кварца является существенный их износ (натир), составляющий, как правило, 5—6%. На стадии же окатки мелющих тел их натир достигает 10%. В связи с большой стоимостью мелющих тел из кварцевого стекла их удельный вес в себестоимости суспензии достигает 75%. Кроме того, эффективная плотность мелющих тел может понижаться вплоть до значений 0,25—0,30 г/см^3. Последнее приводит к уменьшению размалывающей способности мелющих тел.

В связи с этим изучена возможность применения для мокрого помола кварцевого стекла корундовых мелющих тел, обладающих значительно большей объемной массой и твердостью.

Исследования проводились в шаровой мельнице (с футеровкой из непрозрачного кварцевого стекла) емкостью 110 л. Применялись корундовые шары диаметром 18—20 мм с объемной массой 3,65—3,70 г/см^3. Показатели $\varphi_ш$ и α составляли соответственно 0,35 и 0,80.

Основные закономерности помола представлены на рис. 13 для суспензий с конечной плотностью 1,92 (индекс *а*) и 1,88 г/см^3 (индекс *б*). Как следует из рис. 13, в процессе измельчения на стадии до 6 ч наиболее резко увеличивается плотность суспензий и падает пористость полученных из них отливок. Содержание тонких фракций (до 5 мкм) плавно увеличивается, а средних и крупных (30—200 мкм) сначала увеличивается (до 5 ч помола), а потом уменьшается. При принятом размере мелющих тел в изученном интервале плотностей суспензий отмечается существенный недомол кварцевого стекла (с размером частиц >0,5 мм). Последний составил 5—15% и был большим для суспензий высокой плотности.

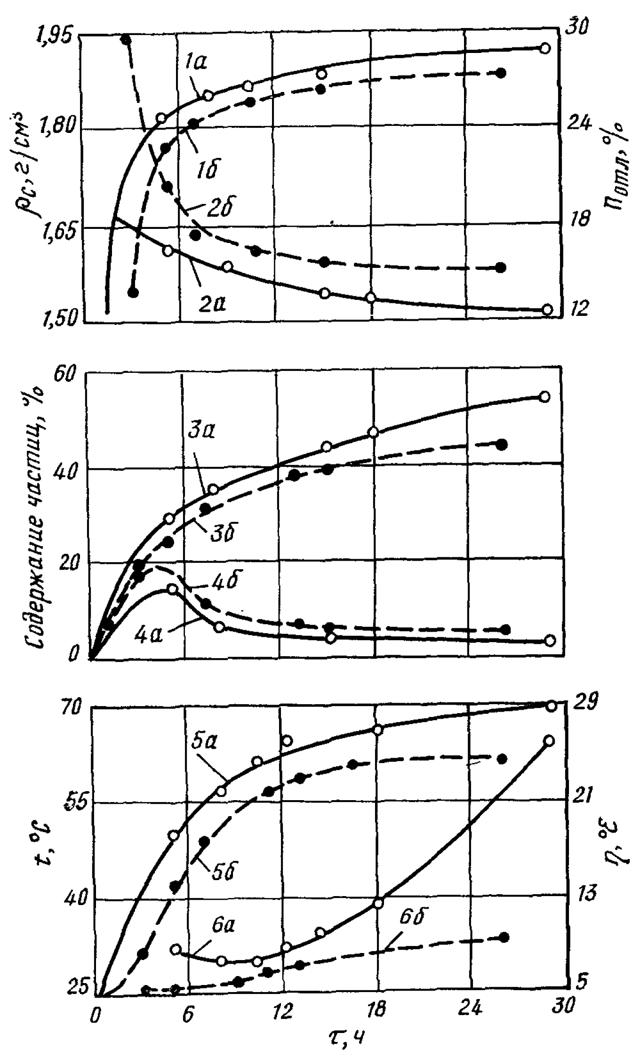


Рис. 13. Зависимость плотности суспензии (1), пористости отливки (2), содержания фракций до 5 мкм (3), 30—200 мкм (4), температуры (5) и вязкости суспензии (6) от продолжительности измельчения корундовыми мелющими телами:
а — суспензия кварцевого стекла с ρ_c =1,92 г/см³; *б* — ρ_c =1,88 г/см³

Отмеченное явление объяснимо сравнительно малой массой мелющих тел (до 15 г), относительно большой толщиной исходного кварцевого стекла (до 3 мм) и высокой вязкостью суспензий. Для устранения недомола необходимо применение корундовых мелющих тел большего диаметра (25—30 мм).

С увеличением плотности суспензий увеличивается температура и вязкость при их помоле. Таким образом, общая закономерность измельчения корундовыми мелющими телами такая же, как и при помоле мелющими телами из кварцевого стекла.

Вместе с тем в данном случае процесс измельчения происходит в несколько раз интенсивней. К примеру, если рассматривать содержание мелких (до 5 мкм) фракций, то уже через 4—5 ч помола их количество равно или превышает содержание таковых для суспензий 20—30-ч помола мелющими телами из кварцевого стекла.

Столь существенная разница в скорости помола объясняется в основном значительно большей плотностью корундовых мелющих тел, вследствие этого разница в плотности между мелющими телами и суспензией составляет 1,75—1,80 г/см^3, т. е. их эффективная плотность в шесть раз больше, чем при помоле мелющими телами из кварцевого стекла.

Характерно также, что суспензии при их плотности до 1,90 г/см^3 обладают меньшей вязкостью, по сравнению с полученным помолом мелющими телами из кварцевого стекла. Последнее объяснимо некоторым уменьшением значения pH суспензий (вследствие более тонкого зернового состава).

Намол корундовых мелющих тел при получении суспензий с тонким и средним зерновым составом на превышает 1%. Это не приводит к существенному изменению основных свойств материала.

Зерновой состав суспензий

Зерновой состав суспензий является одним из основных факторов, определяющих плотность упаковки массы при литье. Для достижения высокой плотности отливки требуется полидисперсный зерновой состав суспензий, хорошо достижимый при помоле в шаровых мельницах [73].

При изучении условий получения кварцевой керамики было установлено [51], что если в зерновом составе исходных суспензий содержание тонких фракций до 5 мкм превышало 50—60%, то полученные из них отливки растрескивались или непосредственно после окончания литья, или на стадии сушки. С увеличением размера отливок уменьшалось предельно допустимое содержание тонких фракций, при котором наступало разрушение отливок. Посредством стабилизации суспензий склонность тонкозернистых отливок к растрескиванию уменьшалась. Указанное явление обусловлено повышением степени гидратации твердой фазы по мере повышения степени ее дисперсности. Как показали исследования [51], гидратация, определяемая потерями при прокаливании, существенно возрастает при зерновых составах, отливки из которых разрушаются. Согласно данным [51, 53], п. п. п. отливок в зависимости от зернового состава могут колебаться в пределах 0,1—1,3%; в работе [42] они составляют 0,4%.

Дисперсность суспензии соответственно определяет и величину усадок отливок при сушке. В связи с этим по мере увеличения габаритных размеров и толщины отливок дисперсность суспензии должна понижаться. Требуемый для получения изделий различных габаритных размеров зерновой состав достигается регулированием времени измельчения суспензий. Кроме того, для получения крупногабаритных изделий зернистого строения может применяться метод раздельного получения суспензии и зернистого наполнителя с последующим смешением.

На рис. 14 показаны, по данным [73], интегральные кривые зернового распределения суспензий различной степени дисперсности (кривые *1—3*), а также суспензий с зернистым наполнителем (кривые *4—6*). Кривой *1* показан зерновой состав суспензий, отливки из которого склонны к растрескиванию. Суспензии с зерновым составом, близким к кривой *2*, являются оптимальными при литье изделий средних и небольших размеров. Крупнодисперсные суспензии, а также суспензии с зернистым наполнителем рекомендуются для литья крупногабаритных изделий, они позволяют достичь наиболее высокую плотность отливки.

На рис. 15 представлены интегральные кривые зернового распределения суспензий с различной продолжительностью измельчения корундовыми мелющими телами

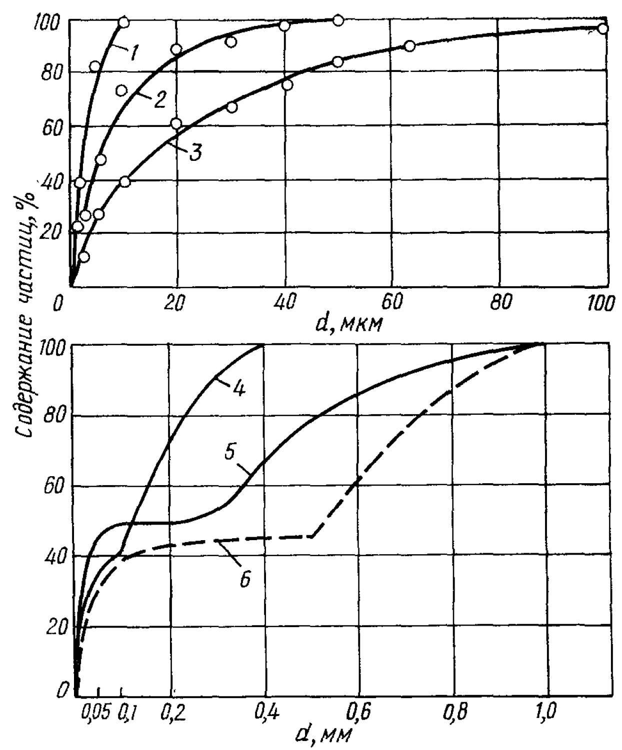


Рис. 14. **Типичные интегральные кривые зернового распределения суспензий** кварцевого стекла:
1 — тонкодисперсная; 2 — среднедисперсная; 3 — крупнодисперсная; 4—6 — с с зернистым наполнителем различной дисперсности

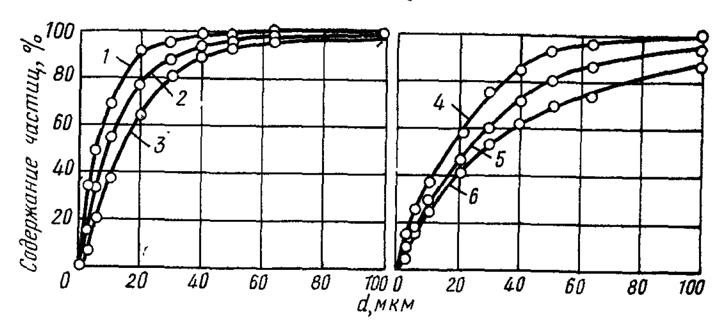


Рис. 15. Интегральные кривые зернового распределения суспензий кварцевого стекла с различной продолжительностью измельчения корундовыми мелющими телами:
1—26; 2—8; 3—3 ч; и мелющими телами из кварцевого стекла: 4—30; 5—13; 6—6,5 ч (конечные значения ρ_c 1, 92 г/см³)

(кривые *1—3*) и мелющими телами из кварцевого стекла (кривые *4—6*). Как следует из рис. 15 зерновой состав суспензий, полученных помолом корундовыми шарами, отличается повышенным содержанием тонких фракций (увеличенной дисперсностью). Однако все зерновые составы обладают близкой полидисперсностью. Последнее следует из того, что отношение показателей их полидисперсности κ_{80}/κ_{20} находится в пределах 7—10. Плотности отливок из суспензий как исходных, так и стабилизированных при этом также близки.

Другие методы получения суспензий

Кроме описанного выше одностадийного метода получения суспензий кварцевого стекла, известны [73] и другие: двухстадийный с мокрым домолом, двухстадийный с применением суспендирования, предельного насыщения. Каждый из этих способов характеризуется различными свойствами полученных суспензий. Выбор метода подготовки суспензий должен производиться с учетом характеристики получаемых изделий, их массовости, назначения и пр.

Двухстадийные методы

Двухстадийный метод подготовки суспензий с мокрым домолом применялся в целом ряде работ [42, 47, 46]. Он заключается в предварительном сухом измельчении кварцевого стекла и последующем мокром его домоле с целью получения суспензии. При этом дисперсность порошка должна находиться в пределах 6000—9000 см²/г. В работе [42] использовали порошок кварцевого стекла с более крупным зерновым составом. Влажность суспензии, необходимая для получения удовлетворительных ее литейных свойств, находится в пределах 22—30%. Характерно, что с уменьшением дисперсности исходного порошка увеличивается влажность суспензии для достижения равной текучести, а при равной влажности суспензии с более тонким зерновым составом обладают лучшими литейными свойствами, а отливки из них обладают большими показателями плотности и прочности. Продолжительность мокрого помола суспензии при этом, в зависимости от исходной дисперсности суспензии, составляет 20—40 ч.

Недостатками этого метода являются: 1) многооперационность (сухой помол, выгрузка материала, отсев шаров, рассев порошка, загрузка порошка и т. д.) и неудовлетворительные условия работы ввиду запыленности; 2) относительно высокая влажность суспензий, необходимая для достижения требуемой текучести; 3) повы-

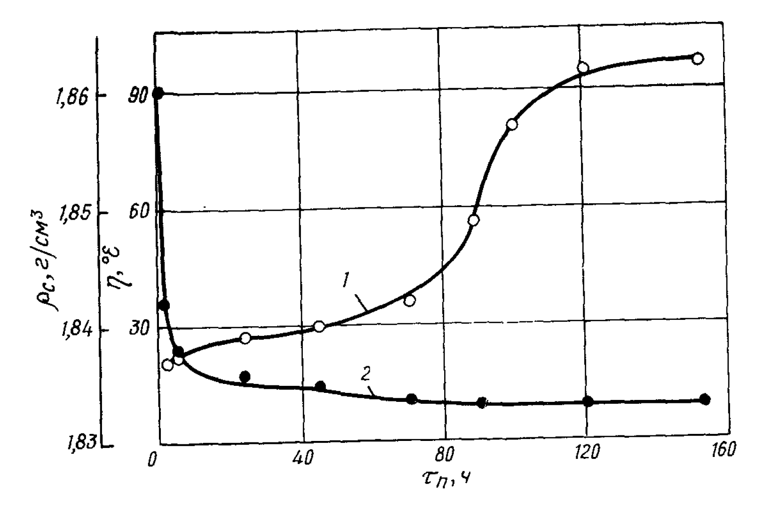


Рис. 16. Зависимость плотности (*1*) и вязкости (*2*) суспензии (кварцевого стекла), полученной методом суспендирования, от продолжительности перемешивания с окружной скоростью 1 м/с

шенная склонность суспензий к осаждаемости и загустеванию, что приводит к получению сравнительно невысокой плотности и прочности отливок; 4) длительность сухого помола (до 60—80 ч).

В работе [73] был предложен и изучен двухстадийный метод получения суспензий кварцевого стекла с применением суспендирования. При этом стремились к получению максимально концентрированных суспензий, удовлетворительные литейные свойства которых достигались стабилизацией посредством интенсивного перемешивания [73].

Изучение способа осуществлялось на порошке с удельной поверхностью 14000 см²/г. Определенный объем воды «насыщался» возможно большим количеством порошка до состояния густой пасты, обладающей дилатантными свойствами. В дальнейшем осуществлялось пере-

мешивание с окружной скоростью 1,0 м/с. При этом оказалось, что вязкость уменьшается, а плотность суспензии несколько возрастает, что показано на рис. 16. Причина роста плотности обусловлена тем, что тонкодисперсный порошок при смешивании с водой вовлекает некоторый объем воздуха, который затем по мере уменьшения вязкости суспензии удаляется.

Как следует из рис. 16, наиболее интенсивный прирост плотности отмечается после того, когда вязкость суспензии уменьшается до минимальных значений. Плотность отливки при этом повышается, однако не достигает тех значений, которые характерны для суспензий, полученных одностадийным методом.

На основе более крупнозернистых порошков по данному методу, в отличие от одностадийного, получены более низкие показатели плотности суспензии и отливок. К примеру, на порошке с удельной поверхностью 7400 см²/г (>50 мкм=11%) максимальное значение плотности суспензии составило 1,75 г/см³. При этом в процессе перемешивания плотность отливок возросла с 1,61 до 1,76 г/см³, а вязкость суспензии уменьшилась с 49 до 6°Е.

Метод предельного насыщения

Для получения суспензий кварцевого стекла с максимальной плотностью был предложен [73] метод предельного насыщения. Сущность его заключается в том, что максимально плотные суспензии, полученные любым из ранее описанных методов, подвергаются стабилизации, после чего производится дополнительное введение в них порошка в две—три стадии. После введения каждой порции порошка производится стабилизация (разжижение) посредством перемешивания.

Общий характер зависимости вязкости η от продолжительности перемешивания τ для описанного метода получения суспензий показан на рис. 17. На первой стадии полученная одним из методов суспензия стабилизируется до достижения постоянной вязкости η_3, после чего производится добавка порошка, приводящая к резкому росту вязкости, которая понижается затем до постоянного значения η_2 за время стабилизации τ_2. На последней стадии производится конечная добавка порошка, приводящая еще к большему повышению вязкости, которая затем понижается до значения η_1. Равновесные значения

вязкости постепенно, по мере добавки порошка, повышаются и интенсивность падения вязкости уменьшается.

Характерно, что кинетика изменения вязкости существенно зависит от дисперсности порошка, применяемого для насыщения суспензии. Чем более тонкодисперсным является порошок, тем медленнее уменьшается вязкость Для крупнодисперсных порошков (более 50 мкм) рав-

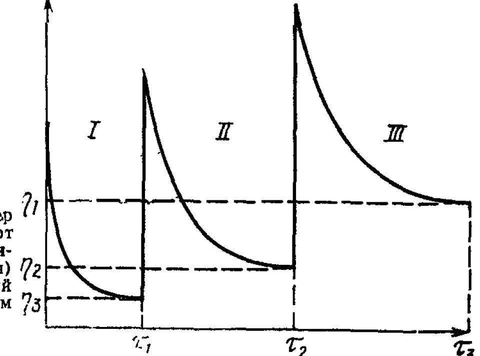


Рис. 17. Общий характер зависимости вязкости от продолжительности стабилизации (перемешивания) при получении суспензий кварцевого стекла методом предельного насыщения

новесная вязкость после добавки устанавливается через несколько часов, а для зернистых фракций размером более 0,4 мм — через несколько минут.

В процессе стабилизации (перемешивания) после введения порошка плотность суспензии несколько повышается вследствие удаления захваченного воздуха при насыщении. Плотность отливки на начальной стадии стабилизации после насыщения может несколько понижаться по сравнению с исходной, а затем становится равной с ней. Такая зависимость отмечается для суспензий, полученных суспендированием при введении порошка с дисперсностью, равной дисперсности суспензии (табл. 6).

Если же для насыщения применять порошки более крупного зернового состава, плотность отливок повышается и особенно заметно при введении зернистого наполнителя. В отличие от приведенных результатов, при применении для предельного насыщения суспензий, полученных одностадийным методом, отмечается существенный рост плотности отливок. Например, $\rho_{отл}$ из исходной стабилизированной суспензии с $\rho_c = 1{,}90$ г/см^3 составляла 1,93 г/см^3, а после насыщения порошком с суспензией дисперсности до $\rho_c = 1{,}96$ составляла 1,97 г/см^3.

Расчет массы вводимого порошка для получения суспензии заданной плотности производится по формуле

Таблица 6. **Значения ρ_c, °E, $\rho_{отл}$ и n_v на различных стадиях получения суспензии**

Исходная суспензия	ρ_c, г/см³	°E	$\rho_{отл}$, г/см³	n_v
Суспензия, полученная:				
суспендированием	1,84	94	1,77	0,88
после стабилизации	1,86	9,0	1,85	0,85
непосредственно после введения первой порции порошка	1,90	70	1,84	0,90
после стабилизации	1,90	18	1,85	0,89
после введения второй порции порошка	1,95	360	1,85	0,93
после стабилизации	1,96	160	1,85	0,935

(14). В случаях, когда плотность отливки до и после насыщения (соответственно и величина $C_{v\,crit}$) не изменяется, можно рассчитать верхний предел концентраций C_v, $C_{т.в}$ или плотности суспензии, которую в данном случае можно получить. $C_{v\max}$ определяется по формуле

$$C_{v\,\max} = n_{v\,c}\, C_{v\,crit}\,, \tag{25}$$

где n_{vc} и C_{vcrit} — соответственно относительная и объемная критические концентрации.

На основе крупнозернистых (0,1—1,2 мм) фракций, применяемых для насыщения, были получены суспензии с плотностью до 2,05 г/см³, влажностью — до 7% и объемным содержанием твердой фазы до 0,87. Таким образом, объемная концентрация дисперсной среды (воды) в полученных суспензиях не только в три — пять раз меньше по сравнению с суспензиями из других материалов, но также меньше и влажности твердообразных керамических масс или паст и равна или близка к содержанию воды в пресспорошках. Одним из преимуществ суспензий, полученных по способу предельного насыщения, является практическое отсутствие их расслоения в процессе литья даже крупногабаритных и толстостенных изделий. Благодаря этому, дисперсность суспензий может быть значительно понижена, продолжительность измельчения сокращена, а плотность отливок повышена. Особенно эффективным данный способ может оказаться для литья крупногабаритных и

толстостенных изделий, так как суспензии обладают большей скоростью набора массы и позволяют получать отливки с исключительно низкими усадками при сушке (до 0,05%).

Стабилизация суспензий

Теория образования суспензий

Как правило, в керамических суспензиях довольно высокой концентрации дисперсная фаза связана молекулярными силами с образованием в дисперсионной среде связнодисперсной системы [119]. Последние обладают некоторым предельным напряжением сдвига, определяющим их кинетическую устойчивость [72, 75]. У суспензий кварцевого стекла вплоть до высоких концентраций преимущественно отсутствует предел текучести.

Керамические суспензии подобно коллоидным системам обладают большой удельной поверхностью и вследствие этого, термодинамически неустойчивы, способы к коагуляции. Устойчивость суспензий обусловливается силами взаимодействия между частицами. Между близко расположенными высокодисперсными частицами действуют молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения. Однако в связи с тем, что частицы несут на своей поверхности одноименные заряды, между ними действуют электрические силы взаимного отталкивания. Устойчивость или коагуляция суспензии определяется результатом взаимодействия указанных факторов [119, 122, 124].

Как известно, четырехвалентный кремний всегда окружен четырьмя ионами кислорода и образует вместе с ними характерный тетраэдр SiO_4. Два тетраэдра SiO_4 имеют один общий ион кислорода. В процессе измельчения как кристаллического, так и аморфного SiO_2 происходит разрушение тетраэдров. При этом на поверхности появляются элементы, соответствующие следующему стехиометрическому составу $\left[Si\left(\frac{0}{2}\right)_3 0\right]$ и $\left[Si\left(\frac{0}{2}\right)_3\right]$.

Образующиеся на поверхности группы элементов SiO_2 неустойчивы и благодаря своему избыточному заряду при достаточной влажности воздуха (в случае порошка) переходят в устойчивый тетраэдр: $\left[Si\left(\frac{0}{2}\right)_3 OH\right]$. При измельчении же в воде (мокрый помол) происходит непосредственно образованию гидрооксидных групп путем адсорбции ионов H^+ и OH^- на поверхности кремнезема.

Первая мономолекулярная пленка адсорбированной на поверхности SiO_2 дисперсионной среды (воды) представляет собой «прочносвязанную» воду. Количество этого вида воды определяется удельной поверхностью материала и может быть установлено посредством определения п. п. п. [51].

В соответствии с работами по коллоидной химии кремнезема [125, 126], принимается, что гидратация SiO_2 ограничивается его поверхностью, результатом чего является достройка и заполнение поверхностных тетраэдров. При этом частицы кварцевого стекла в суспензии могут рассматриваться как соединения частиц SiO_2 с ионизированной кремнекислотой. Поверхностные молекулы кремнекислоты диссоциируют по уравнению:

$$[H_4SiO_4] \rightleftarrows SiO_4^{4-} + 4H^+ \text{ или}$$

$$[H_2SiO_3] \rightleftarrows SiO_3^{2-} + 2H^+.$$

Ионы водорода уходят в дисперсионную среду, а частица заряжается отрицательно. За счет ионов водорода (противоионов с положительным зарядом) и достигается устойчивость частиц. Слой противоионов подразделяется на адсорбционный и диффузионный. Последние, соответственно, более или менее прочно связаны с частицей.

Известно [127, 128], что дисперсные частицы могут удерживать на своей поверхности сольватную оболочку, состоящую из десятков, сотен, а иногда и тысяч слоев воды, чему даются самые различные объяснения. В противоположность первому «прочносвязанному» слою последующие слои относятся к категории «рыхлосвязанной» воды. Сила, с которой внешние слои воды удерживаются дисперсными частицами, уменьшается по мере удаления от поверхности. Когда водоудерживающая сила не способна уже удерживать новые слои, прибавленная вода становится свободной. В работе [127] приводится обоснование многослойной адсорбции и показано, что ориентированные или индуцированные диполи в адсорбционном слое воды (жидкости) могут в свою очередь индуцировать следующий слой диполей и что подобная ориентировка молекул постоянно затухает, удаляясь от поверхности взаимодействующих фаз.

В теории полимолекулярной адсорбции предполагается, что первый мономолекулярный слой образуется в результате индуцированной поляризации молекул воды на

поверхности адсорбента, а последующее наращивание слоев воды обусловлено силовым полем нижележащих ориентированных водных слоев.

На рис. 18 показана гипотетическая схема строения единичной частицы кварцевого стекла в суспензии, предлагаемая на основе приведенных выше общих положений. Пусть имеем частицу кварцевого стекла с числом молекул SiO_2 в ней, равном m. Поверхность частицы, реагируя с окружающей ее водой, образует молекулы

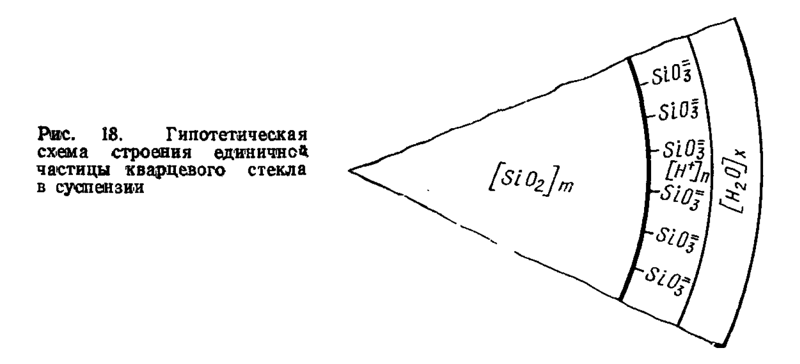


Рис. 18. Гипотетическая схема строения единичной частицы кварцевого стекла в суспензии

кремнекислоты. Все анионы этих молекул прочно связаны с частицей, образуя с ней ядро. Общее количество ионов H^+, которые в данном случае являются противоионами, будет в два раза большим по сравнению с числом ионов SiO_3^{2-}. Вода, входящая в состав кремнекислоты, является прочносвязанной и в свою очередь удерживает определенное количество рыхлосвязанной воды, количество молекул которой (H_2O) может быть различным и зависимым от различных факторов (технологических, коллоидно-химических). В то же время пленка рыхлосвязанной воды не является постоянной по своей толщине и может быть различной в зависимости от ряда факторов: метода подготовки суспензий, температуры при помоле, концентрации твердой фазы. Количество рыхлосвязанной воды является фактором, определяющим вязкость суспензии, содержание последней может быть весьма различной при одной и той же влажности суспензии. В процессе подготовки и стабилизации суспензий представляется возможным предельно уменьшить долю рыхлосвязанной воды и тем самым или повысить их концентрацию, или уменьшить вязкость при равной влажности.

В процессе мокрого измельчения и стабилизации суспензий кварцевого стекла происходит по всей видимости весьма незначительное растворение твердой фазы. Как известно из работ по коллоидной химии кремнезема [125, 126, 130], все формы SiO_2 обладают незначительной растворимостью в воде. При переходе кремнезема в раствор имеет место химическое взаимодействие поверхности SiO_2 с водой. После того, когда каждый атом кремния с окружающими его атомами кислорода отделяется от поверхности, происходит дальнейшая реакция с водой с образованием растворимой монокремневой кислоты, которая характерна своей неустойчивостью.

Насыщенный раствор монокремневой кислоты содержит около 0,01% SiO_2*. Считается установленным [125], что кремнезем в кремнекислоте существует в мономерной (молекулярной) форме. При этом он гидратирован, как монокремневая кислота $Si(OH)_4$.

Процесс растворения SiO_2 протекает медленно и для насыщения чистой воды плавленому кварцу требуются месяцы или годы [125]. В связи с этим дисперсионная среда суспензий кварцевого стекла может рассматриваться как малоконцентрированная кремнекислота.

Растворение SiO_2 в процессе мокрого измельчения суспензий кварцевого стекла, по всей видимости, интенсифицируется увеличением температуры помола, которая достигает 60—75°С. Известно [125], что при росте температуры в интервале 20—75°С растворимость аморфного кремнезема увеличивается примерно в три раза.

По поводу механизма растворения SiO_2 в воде при диспергировании в работе [120] предложена следующая гипотеза. В присутствии влаги поверхность SiO_2 всегда покрыта атомами кислорода или гидроксильных групп. Однако одной гидратации поверхности недостаточно для обеспечения возможности перехода молекул, содержащих атомы кремния, в раствор. Следовательно, изменение структуры поверхности при диспергировании, ответ-

---

* Если даже допустить, что жидкая фаза суспензии представляет собой предельно концентрированную кремнекислоту, то и тогда относительное содержание в ней растворенной доли SiO_2 будет ничтожным. Так, например, в 1 л суспензии с $\rho_c = 1{,}90$ г/см³, состоящей соответственно из 1650 г твердой и 260 г жидкой фазы, содержание растворенного SiO_2 составит 0,025 г, или 0,000015% от массы твердой фазы.

ственное за переход в раствор молекул с атомами кремния, должно заключаться в нарушении связи поверхностных атомов кремния со своими соседями в образовании еще одной свободной связи, которая при соприкосновении поверхности с водой заполняется гидроксильной группой. Молекулы кремния с двумя гидроксильными группами и только двумя связями со своими соседями значительно легче переходят в раствор. Переход одного из атомов кремния с двумя гидроксильными группами в раствор сопровождается обнажением двух других связей на поверхности твердого слоя, что обеспечивает цепной характер реакции растворения. Наряду с образованим в процессе помола у некоторых атомов кремния двух свободных связей можно ожидать появление некоторого количества атомов кремния с тремя свободными связями. Однако такие атомы, переходя в раствор, обнажают только один радикал, что приводит к локальному прекращению процесса. Поверхностная плотность свободных связей определяется интенсивностью и характером механических воздействий на единицу поверхности, а также процессами рекомбинации оборванных связей.

В процессе «старения» монокремневой кислоты образуется «твердая» фаза SiO_2 в виде коллоидных частиц, осадка или геля, что обусловлено стремлением системы к состоянию с минимальной поверхностной энергией. Предполагается, что превращение это происходит через промежуточные формы поликремневой кислоты. При этом общее уравнение полимеризации представляется следующим образом: $n\,Si(OH)_4 = (SiO_2)_n + 1\,n\,H_2O$.

Согласно классификации, приведенной в [123], кремнекислота относится к промежуточному типу высокомолекулярных веществ, у которых проявляются свойства как последних, так и типичных золей. Предполагается, что в свежеприготовленной ортокремневой кислоте ее молекула имеет следующее строение: $(HO)_3SiO-[Si(OH)_2-O[_x - Si(HO)_3$.

Наличие избытка ионов H^+ в дисперсионной среде суспензии, как в слабой кислоте (pH 4,0—6), способствует, согласно [123], соединению (сшиванию) отдельных молекул друг с другом с выделением воды и, как следствие этого, уменьшением концентрации водородных ионов. Последнее подтверждается незначительным (на 0,2—0,5) повышением pH суспензий кварцевого стекла в процессе стабилизации [51, 64].

Реологические и технологические свойства керамических суспензий можно регулировать изменением pH дисперсионной среды, введением поверхностно активных веществ или механическим перемешиванием. Считается [129], что физико-химическая сущность этих способов регулировки свойств суспензий без изменения содержания в них твердой фазы основана на активировании поверхностного взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Применительно к суспензиям кварцевого стекла лучшим способом их разжижения и стабилизации свойств является гравитационное перемешивание [73].

Общий характер зависимости свойств суспензии и отливок от продолжительности перемешивания показан на рис. 19. Видно, что с ростом продолжительности пе-

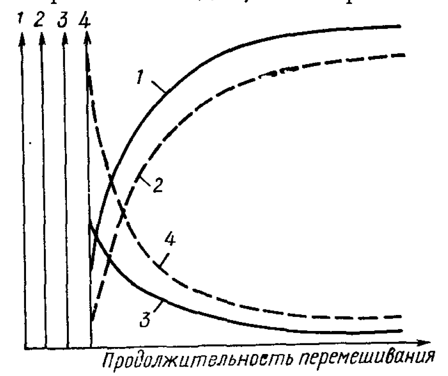


Рис. 19. Общий характер зависимости свойств суспензии и отливок от продолжительности перемешивания:

1 — прочность отливки; 2 — плотность отливки; 3 — скорость набора массы; 4 — вязкость суспензии

ремешивания вязкость и скорость набора массы уменьшаются, а плотность и прочность отливки увеличиваются. Указанные изменения достигают своего конечного значения через определенный промежуток времени[1], и в дальнейшем существенно не изменяются даже при весьма продолжительном перемешивании. Кроме того, в процессе перемешивания несколько возрастают значения pH и плотности суспензии (за счет удаления небольшого количества захваченного воздуха), а усадка отливок при сушке уменьшается.

Таким образом, посредством перемешивания возможно резко улучшить реологические и технологические свойства суспензий, в связи с чем данный процесс при-

[1] Оптимальная продолжительность перемешивания составляет 40—80 ч.

менительно к шликерному литью кварцевой керамики может быть назван разжижением и стабилизацией. Это тем более правомочно, что введение ряда электролитов в отличие от их действия на другие суспензии, в данном случае оказывает преимущественно отрицательное воздействие. Процесс механического перемешивания применяется также для смешения и усреднения суспензий с различными исходными характеристиками.

Механическое перемешивание оказывает аналогичное влияние на плотность упаковки массы при наборе как при обычном методе шликерного литья в гипсовые формы, как и при электрофоретическом формовании [81], что показано на рис. 20. При электрофоретическом фор-

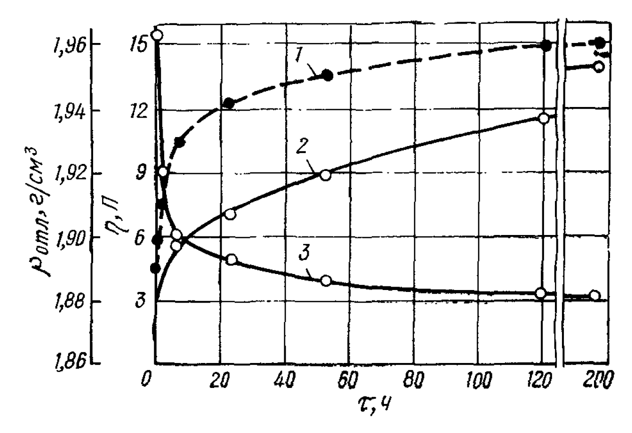


Рис. 20. Влияние продолжительности перемешивания на плотность отливки, полученной электрофоретическим формованием (1) и обычным шликерным литьем (2), и на минимальную вязкость суспензии кварцевого стекла (3)

мовании достигаются несколько большие значения $\rho_{отл}$, особенно на начальных стадиях стабилизации. Стабилизированные суспензии при осаждении в покое также дают более плотные седиментационные осадки, чем исходные. Кроме того, стабилизация увеличивает седиментационную устойчивость суспензий. Например, при осаждении крупнодисперсных суспензий с $\rho_c = 1,88$ г/см³ в столбе с $h = 500$ мм слой осадка за 120 ч составляет 220 мм для исходной и 130 мм для стабилизированной суспензии. Плотность осадков при этом составила 1,79 и 1,85 г/см³ соответственно. Эффективность стабилизации по уменьшению вязкости может быть представлена по формуле:

$$k_\eta = \eta_{исх}/\eta_{кон}, \quad (26)$$

где k_η — коэффициент понижения вязкости после стабилизации;

$\eta_{исх}$, $\eta_{кон}$ — соответственно вязкость исходной и стабилизированной суспензии.

Показатель k_η, оцениваемый по условной или минимальной вязкости, значительно возрастает с ростом плотности суспензии. К примеру, для суспензий, полученных одностадийным методом, с плотностью 1,92—1,95 г/см^3 k_η достигает 10—15, а при ее уменьшении до 1,85—1,87 при сравнимой дисперсности—4—7. Еще большая разница этих показателей наблюдается, если для расчета принять вязкость, измеренную при высоких напряжениях сдвига (в области дилатантного течения).

Механизм явлений, происходящих в суспензии кварцевого стекла при ее перемешивании, изучен недостаточно. В работе [132] сделано предположение, что при большой скорости сдвига, возникающей на поверхности частиц суспензии при перемешивании, развивающиеся напряжения срывают определенное количество связанной воды и переводят ее в свободное состояние.

Известно [197], что при перемешивании вязко-текучих дисперсных систем за счет сил потока и инерции возникает напряженное состояние, приводящее к дезагломерации в них твердой фазы. Частицы или агрегаты, взвешенные во фрикционных потоках, приводятся во вращательное движение. Последнее обусловливает возникновение центробежных сил, являющихся дополнительной причиной создания на частицах напряжений.

С ростом доли свободной воды в суспензии (при неизменной общей влажности) падает ее вязкость, а плотность и прочность отливок возрастает за счет уменьшения толщины гидратных оболочек на частицах, что вместе с тем ведет к уменьшению усадки при сушке и скорости набора массы при литье.

Для доказательства указанного механизма были проведены исследования по изучению влияния окружной скорости при перемешивании на изменение свойств суспензии. Оказалось, что скорость падения вязкости существенно зависит от окружной скорости при перемешивании. Последнее видно из рис. 21, где показана зависимость вязкости от продолжительности перемешивания при двух различных ее скоростях (0,26 и 1,4 м/с).

Как следует из рис. 21, при большей скорости перемешивания отмечается как более быстрое понижение вязкости, так и меньшая ее постоянная величина. После 3-ч перемешивания при большей скорости достигается более низкая вязкость, чем равновесная (50—68 ч) при малой скорости. Каждой окружной скорости при перемешивании соответствует, видимо, напряжение сдвига, определяющее вместе с тем и количество срываемой рыхлосвязанной воды. При меньших напряжениях сдвига

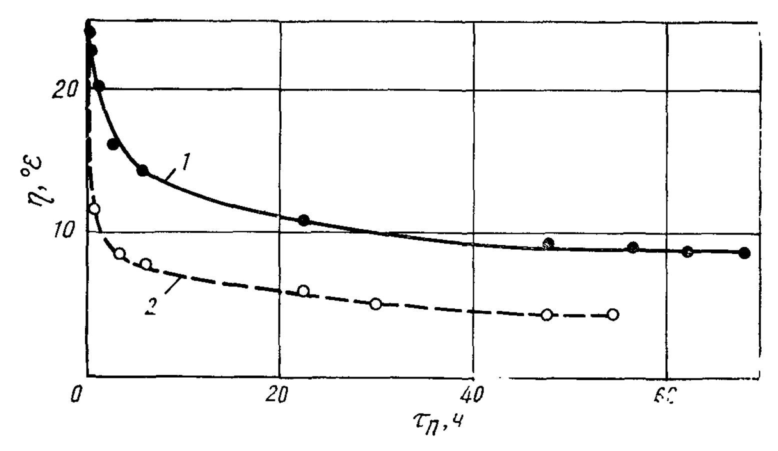


Рис. 21. Влияние окружной скорости при перемешивании на изменение условной вязкости суспензий кварцевого стекла:
1—0,26 м/с; 2—1,4 м/с

срываются самые отдаленные (с малой энергией связи) слои воды, с его повышением более прочносвязанные, приближающиеся к частице. Если суспензию, достигшую значений равновесной вязкости при малой окружной скорости, подвергнуть перемешиванию при большей окружной скорости, то ее вязкость снова понизится. Характерно, что аналогичная зависимость наблюдается и для показателей плотности отливок.

Одним из доказательств того, что в процессе перемешивания выделяется существенное количество связанной воды, является падение дилатансии суспензий после их стабилизации. Как известно, последняя обусловлена отсутствием в системе достаточного объема кинетически свободной дисперсионной среды. Возможность описанного механизма изменения вязкости при перемешивании

следует из ряда работ по реологии [103, 132]. В работе [132], где рассматривается течение дисперсных систем в вискозиметре, отмечается: «Прочность связанной жидкости быстро убывает по мере удаления ее от адсорбирующей поверхности твердого тела. При низких скоростях течения вся связанная жидкость ведет себя как твердое тело и не смещается относительно поверхности твердой частицы».

Последняя, согласно этой работе, выделяется (срывается) при больших скоростях сдвига.

С целью сравнения эффекта падения вязкости исходная нестабилизированная суспензия кварцевого стекла подвергалась продолжительному (до 3 ч) деформированию в вискозиметре с коаксиальными цилиндрами (зазор 7 мм) со скоростью сдвига 48 $с^{-1}$ и механическому перемешиванию в барабане мельницы с окружной скоростью 1 м/с. При этом была обнаружена идентичность падения вязкости от продолжительности процессов для двух рассмотренных случаев. В последнее время существенное влияние механического перемешивания на свойства суспензий и отливок было обнаружено и при изучении шликерного литья из целого ряда других керамических материалов — окислов, силикатов, карбидов [80, 129].

Возможно также, что определенный вклад в падение вязкости суспензии может вносить процесс старения (синерезиса) кремнекислоты, который обусловлен ее неустойчивостью и инициируется механическим перемешиванием [51, 59, 63]*.

Не исключено, что частичной причиной резкого изменения свойств суспензий на первой стадии их стабилизации может быть и следующее. После окончания мокрого измельчения на поверхности твердой фазы суспензии, по всей видимости, имеется определенная негидратированная поверхность. Окончание ее гидратации, а соответственно и увеличение заряда, достигается в процессе стабилизации (перемешивания). Для подтверждения возможности такого механизма имеются два косвенных доказательства. Прежде всего более резкое падение вязкости k_η было обнаружено у суспензий, помол которых прекращался на стадии интенсивного измельчения (т. е. с большей негидратированной поверхностью).

* Как будет показано дальше, старение в покое (без перемешивания) приводит к росту вязкости суспензии.

Кроме того, стабилизированные суспензии по сравнению с исходными обладают значительно большей седиментационной устойчивостью, несмотря на то, что их вязкость, определяющая скорость осаждения частиц, значительно меньше. Указанное отличие обусловлено, вероятно, тем, что нестабилизированные суспензии, обладая меньшей величиной дзета-потенциала, являются агрегативно неустойчивыми, что определяет и их меньшую седиментационную устойчивость.

Старение суспензий

Представляло интерес изучить[1] поведение суспензий кварцевого стекла при длительном хранении в покое при условиях, исключающих высыхание. Такой процесс представляет своеобразное старение. В результате изучения процесса было установлено, что определяющими

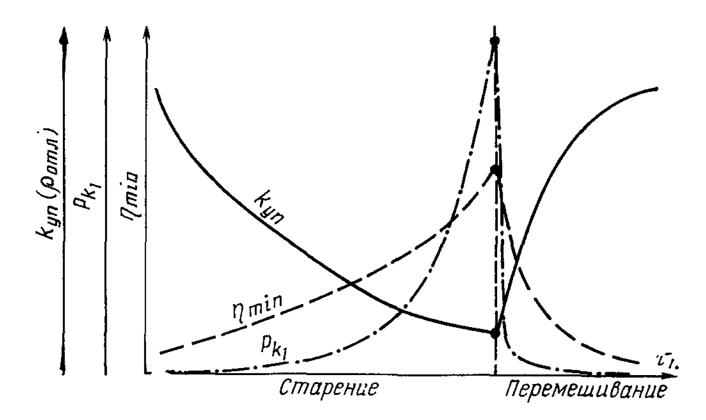


Рис. 22. Общий характер зависимости коэффициента упаковки твердой фазы в отливке, минимальной вязкости и статического предела текучести от продолжительности старения и последующего перемешивания суспензии кварцевого стекла

факторами в данном случае являются плотность и дисперсность суспензий. Суспензии малой и средней плотности в процессе хранения расслаивались с образованием прочного осадка и слоя малоконцентрированного сус-

[1] Данное исследование выполнено автором совместно с Р. Г. Макаренковой.

пензии. С увеличением плотности суспензий достигаются условия полной их медиментационной устойчивости [72, 75] и общий характер их поведения соответствует показанному на рис. 22 (для стабилизированных суспензий).

В процессе хранения суспензий вязкость их непрерывно возрастает, возникает отсутствовавший первоначально предел текучести P_{k_1}, который после определенной продолжительности старения резко возрастает с переходом системы в высокопрочное твердообразное состояние (с прочностью при сжатии 50—70 кгс/см^2). Коэффициент упаковки массы при наборе (плотность отливки) по мере старения суспензии уменьшается. На конечной стадии старения плотность отливки соответствует удельной концентрации твердой фазы в суспензии Q_0. Образующиеся таким образом за счет коагуляционного структурообразования [156] твердообразные системы являются обратимыми и даже после годичного старения посредством механического перемешивания разжижаются до исходных значений η. При последующем повторном старении свойства суспензий изменяются значительно медленнее, т. е. они являются более устойчивыми.

Учитывая исключительно высокую концентрацию изученных суспензий, обусловливающих наличие малого расстояния между частицами твердой фазы (0,1—0,3 мкм), эффект загустевания с переходом в твердообразное состояние предположительно можно объяснить переходом всей свободной воды в системе в ориентированное состояние. Механизм указанного явления, как нам представляется, находится в согласии с полимолекулярной теорией адсорбции.

Стабилизированные суспензии (с содержанием 35% частиц до 5 мкм и 2% >50 мкм при $\rho_c = 1{,}95$ г/см^3) переходят в твердообразное состояние за 80—100 ч. При понижении плотности суспензий это время резко увеличивается и изменение их свойств во времени менее заметно. В случае нестабилизированных суспензий старение протекает более интенсивно и их переход в твердообразное состояние при равных значениях ρ_c ускоряется. С понижением дисперсности суспензий их старение резко замедляется. К примеру, суспензия с $\rho_c = 1{,}95$ г/см^3 и содержащая 27% частиц до 5 мкм и 10% >50 мкм не затвердевала после 20-суточного хранения.

Для большинства керамических суспензий [122] разжижение достигается введением электролитов (регулированием pH). В случае же суспензий кварцевого стекла оптимальные их свойства достигаются, как правило, без специальной регулировки их pH. Как было показано на рис. 10, в процессе мокрого измельчения pH суспензии по сравнению с pH дистиллированной воды уменьшается в зависимости от тонины помола на 1—2,5 за счет образования кремнекислоты. Оптимальный интервал pH суспензии составляет при этом 4,0—6,0.

В области более кислых сред (например, при введении HCl) происходит коагуляция суспензий кварцевого стекла, что приводит к уменьшению плотности отливки. Последнее объяснимо тем, что увеличение концентрации ионов H^+ сдвигает равновесие реакции $[H_4SiO_4] \rightleftarrows SiO_4^{4-} + 4H^+$ в сторону образования незаряженной молекулы H_4SiO_4. Образование недиссоциированной молекулы кремнекислоты на поверхности частиц приводит к потере их электрического заряда и последующей коагуляции

$$m\,[SiO_2 \cdot x\,H_2O]_n\,SiO_4^{4-} + 4\,n\,H^+ \rightleftarrows m\,[SiO_2 \cdot x\,H_2O]_n\,H_4SiO_4.$$

Изоэлектрическое состояние суспензий (соответствующее электрической разрядке) отмечается в области pH 1—2. В то же время незначительное подкисление суспензий (с pH 5—6 до pH 4—5) может благоприятно сказываться на реологических свойствах высокоплотных суспензий, уменьшая их дилатантные свойства и повышая седиментационную устойчивость.

Опыты по изучению свойств суспензий кварцевого стекла в области щелочных сред, что достигалось введением NH_4OH, показали, что при некотором росте, вязкости суспензий плотность отливок не уменьшалась.

Согласно патенту США[1], добавки NH_4OH рекомендуются для уменьшения поверхностного натяжения суспензий (суспензии кварцевого стекла с большой плотностью в процессе набора со стороны контакта с воздухом образуют корку).

---

[1] Пат. (США), № 3163688, 1964.

Реологические свойства суспензий

Реология как наука о деформации и течении рассматривает задачи течения и деформирования самых различных материалов, начиная от ньютоновских жидкостей и кончая идеально-упругим гуковым телом. Один из разделов реологии — структурная реология (микрореология) — большое внимание уделяет вопросам взаимосвязи процессов деформирования и течения с особенностями структуры материалов [133].

Применительно к керамическим суспензиям задачи реологических исследований заключается в изучении их основных реологических характеристик в широком интервале напряжений и скоростей сдвига, зависимости этих характеристик от целого ряда факторов: концентрации, дисперсности твердой фазы, стабилизации, коагуляции, температуры, технологии их получения [72—75, 77, 78, 80].

Как показано [72—75], реологические свойства суспензий кварцевого стекла являются определяющими как в процессе мокрого измельчения, так и при получении высококонцентрированных, седиментационно устойчивых суспензий. Существенную роль реологические свойства оказывают и на плотность упаковки твердой фазы в полуфабрикате [75, 77], что во многом определяет и свойства готового (спеченного) материала.

Методика определения

Основные исследования реологических свойств суспензий кварцевого стекла были выполнены на ротационном вискозиметре РВ-8 [74, 78]. Измерения свойств проводились при уровне суспензий в зазоре (0,305 см) между наружным (неподвижным) и внутренним (подвижным) цилиндрами в пределах 75—80 мм. Для повышения точности измерений вязкости (особенно в области малых ее значений) было уменьшено трение в подшипниках вискозиметра в четыре раза (с 2 до 0,5 г) и применен специальный метод расчета вязкости, учитывающий зависимость трения подшипников от скорости вращения цилиндра. Исследования велись при изменениях напряжения сдвига P от 10 до 36 000 дин/см$^{-2}$, расчетной скорости относительного сдвига γ, определяемой P и вязкостью суспензий, от 1 до 300 с$^{-1}$. На основе полученных при измерении данных строились зависимости

вязкости системы η от величины прикладываемого напряжения сдвига P, скорости относительного сдвига γ от напряжения сдвига (кривые течения) и вязкости от скорости относительного сдвига (вязкостно-скоростные кривые). Кривые всех трех типов эквивалентно описывают свойства суспензий.

Для проверки характерных кривых течения, полученных на ротационном вискозиметре, был использован также мобилометр Гарднера, который широко применяется для изучения свойств эмалевых шликеров [134] и, на наш взгляд, является надежным прибором для качественной характеристики поведения предельно концентрированных дилатантных суспензий. Принцип действия мобилометра основан на определении скорости передвижения поршня с диском в цилиндре, заполненном исследуемой суспензией. С целью создания большого интервала скоростей деформации (или напряжений сдвига) к поршню прикладываются переменные нагрузки (с помощью равновесов). Нами применялся цилиндр с внутренним диаметром 39 мм. Зазор (по радиусу) между цилиндром и сплошным диском поршня составлял 1,5 мм. Скорость передвижения определялась как средняя, пройденная за путь 100 мм.

Для оценки текучести суспензий в ряде случаев [44, 46, 53, 59, 73] применялся и вискозиметр истечения (прибор Энглера). Однако в случае суспезий с переменной вязкостью данные по вискозиметру истечения могут быть применены только в качестве сравнительных характеристик текучести систем в зависимости от различных параметров. Для полной же характеристики реологических свойств таких суспензий необходимо применение ротационных вискозиметров с использованием широкого интервала скоростей (напряжений) деформирования.

Реологические характеристики и типы кривых течения

Общий вид типичных для суспензий кварцевого стекла реологических кривых, согласно работе [74], показан на рис. 23, откуда следует, что характер их течения может быть самым разнообразным: ньютоновским, дилатантным, тиксотропно-дилатантным и тиксотропным.

Ньютоновский характер течения проявляется как у сравнительно малоконцентрированных нестабилизированных суспензий, так и у стабилизированных суспензий

довольно высокой концентрации со средним или крупным зерновым составом. В ряде случаев представляется возможным получить суспензии кварцевого стекла с ньютоновской вязкостью при C_v вплоть до 0,75—0,78 C_v при скорости деформации до 150—200 $с^{-1}$ и P до 3000 дин·$см^{-2}$.

Многие из суспензий кварцевого стекла обладают дилатантным характером течения. Последний имеет не-

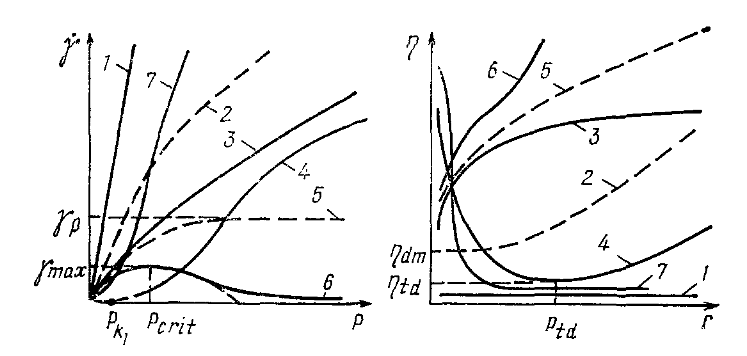


Рис. 23. Общий вид типов реологических кривых суспензий кварцевого стекла:

1 — ньютоновский; 2 — дилатантный с выраженной минимальной вязкостью; 3 — дилатантный с условно устанавливающейся равновесной вязкостью; 4 — тиксотропнодилатантный; 5 — дилатантный с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования; 6 — дилатантный с переходом в твердообразное состояние; 7 — тиксотропный

сколько модификаций. Кривыми 2 показано поведение дилатантной суспензии с четко выраженной ньютоновской минимальной вязкостью дилатантно неупрочненной структуры η_{dm}. Для этих суспензий в координатах $\dot\gamma$—P и η—P на исходных участках кривых отмечается прямая зависимость, характерная для ньютоновских жидкостей. При дальнейшем повышении P отмечается дилатантное течение (замедленный рост $\dot\gamma$ и повышение η). Указанный характер дилатантного течения наблюдается у высококонцентрированных стабилизированных суспензий с определенным содержанием мелкой фракции.

Кривыми 3 показано дилатантное течение суспензий с условно устанавливающейся равновесной вязкостью. У суспензий этого типа с ростом P структурная η сначала повышается резко и затем замедленно. Последнее видно по зависимости $\dot\gamma$—P и η—P, близкой к ньютоновской в области больших P. Этот реологический тип

соответствует как нестабилизированным среднеконцентрированным суспензиям, так и частично или полностью стабилизированным суспензиям высокой концентрации.

Кривыми *5* показано течение суспензий с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования. При течении суспензий данного типа при определенных P достигается постоянная скорость деформации $\dot{\gamma}_p$, не изменяющаяся при дальнейшем росте P.

Для суспензий, течение которых показано кривыми *6*, структурная вязкость резко повышается при увеличении напряжения сдвига и при определенном его предельном значении P_{crit} суспензия переходит из жидкообразного в твердообразное состояние с увеличением вязкости на несколько порядков. В координатах $\dot{\gamma}$—P кривая постепенно медленно поднимается до максимального значения ($\dot{\gamma}_{max}$), а затем опускается вплоть до нулевого значения. Суспензии, поведение которых соответствует указанным кривым, названы дилатантными с переходом в твердообразное состояние. Реологическое поведение, показанное кривыми *5* и *6*, отмечается у высококонцентрированных или предельноконцентрированных стабилизированных суспензий. Поведение, соответствующее кривым *6*, присуще более концентрированным суспензиям.

Если для дилатантных суспензий, описываемых кривыми *2*, *3* и *5*, после прекращения деформирования вязкость мгновенно уменьшается до исходной, то для систем, переходящих в твердообразное состояние (кривые *6*), релаксация замедлена. В ряде случаев образовавшиеся системы не переходят в состояние суспензии вообще.

В качестве критерия для количественной оценки дилатансии предложено [74, 75] принимать прирост вязкости системы при десятикратном увеличении P (с 65 до 650 дин·см^2). В этом интервале среди изученных дилатантных систем наблюдается наиболее резкий рост η. Таким образом, показатель дилатансии равен

$$\Delta\eta = \eta_{650} - \eta_{65}. \qquad (27)$$

Характер поведения суспензий, соответствующий кривым *4*, назван тиксотропно-дилатантным [72—75]. Суспензии данного типа при относительно низких напряжениях сдвига (скоростях сдвига) ведут себя как тиксотропные (с падением вязкости), а в дальнейшем после достижения минимальной вязкости η_{td}, соответствующей

P_{td}, последняя существенно повышается, как у обычных дилатантных систем. Указанному реологическому типу соответствуют или высококонцентрированные сравнительно тонкодисперсные суспензии, или высококонцентрированные крупнодисперсные, после их коагуляции. Тиксотропный характер течения (кривые 7) отмечается у тонкодисперсных или коагулированных среднедисперсных суспензий.

Следует отметить, что дилатантные суспензии вплоть до самых высоких концентраций, как правило, не обнаруживают предела текучести. Суспензии с тиксотропным или тиксотропно-дилатантным характером поведения в зависимости от концентрации, дисперсности, степени коагуляции и ряда других факторов обнаруживают статический предел текучести P_{k_1}, величина которого не превышает 10—30 дин·см$^{-2}$, за исключением тиксотропных высококонцентрированных суспензий, подвергнутых длительному старению. При $P<Pk$ максимальная вязкость бесконечно велика ($\eta_0 \to \infty$)и не может быть измерена.

Исходя из рассмотрения реологических кривых (см. рис. 34), можно провести некоторые диаметрально противоположные аналогии в характере поведения тиксотропных и дилатантных дисперсных систем. Так, если тиксотропные (коагуляционные) системы обладают [140] наибольшей предельной ньютоновской вязкостью η_0 при низких напряжениях сдвига, то дилатантные, напротив, при малых значениях P находятся в состоянии с минимальной вязкостью η_{dm}, характеризуемом отсутствием «ужесточения» структуры. Если тиксотропные системы при росте P выше некоторого значения P_m переходят в состояние предельно разрушенной структуры, характеризуемое наименьшей постоянной вязкостью η_m, то дилатантные системы с ростом P переходят в состояние максимального «ужесточения» структуры, характеризуемое условно устанавливающейся равновесной вязкостью или переходом в твердообразное состояние. Если значения структурной вязкости у тиксотропных систем убывают с ростом P или $\dot{\gamma}$, то у дилатантных, напротив возрастает.

В связи с этим было введено [74] понятие минимальная вязкость дисперсной системы $\eta_{\min}$. Под последним для тиксотропных систем принимается минимальная вязкость предельно разрушенной структуры η_m, для

дилатантных — минимальная вязкость η_{dm} предельно неужесточенной структуры, для тиксотропно-дилатантных — минимальная вязкость η_{td}, соответствующая переходу от тиксотропного к дилатантному течению η_{td}.

Кроме того, для характеристики суспензий с дилатантным и тиксотропно-дилатантным течением были введены [74] новые понятия и соответствующие количественные характеристики, которые были рассмотрены выше: минимальная вязкость дилатантной системы η_{dm} (кривая *2*, рис. 23), равновесная скорость дилатантного деформирования $\dot{\gamma}_p$ (кривая *5*), максимальная скорость дилатантного деформирования $\dot{\gamma}_{max}$ (кривая *6*), критическое напряжение сдвига P_{crit} (кривая *6*) и напряжение сдвига, соответствующее переходу тиксотропного течения в дилатантное P_{td} (кривая *4*).

Влияние стабилизации и коагуляции

Реологический характер поведения суспензий во многом определяется их стабилизацией (дефлоккуляцией), коагуляцией (флоккуляцией).

Обычно считается [108—110], что дилатантные суспензии могут быть получены только при полной их стабилизации. Малейшая коагуляция приводит или к уменьшению, или исчезновению дилатансии и появлению тиксотропии. Для понижения дилатансии рекомендуется уменьшить устойчивость системы [124]. Принято считать [108—110], что все факторы, способствующие образованию малого седиментационного объема, в равной мере способствуют образованию дилатантных суспензий. Считается также, что необходимым условием для проявления дилатансии суспензий является высокое значение их дзета-потенциала.

Как было показано ранее, стабилизация свойств суспензий кварцевого стекла достигается посредством их механического перемешивания. На рис. 24 приведены реологические кривые для суспензий кварцевого стекла, полученных одностадийным мокрым измельчением с различной продолжительностью стабилизации. С увеличением продолжительности перемешивания отмечается понижение вязкости суспензий в области малых *P* и особенно существенное — в области больших *P*. Если вязкость суспензии *1* в области изученных значений *P* возрастает только в два раза, то суспензии *3* — в четыре ра-

за. Абсолютный прирост вязкости в области изученных P для этих суспензий составляет, соответственно, 10,5 и 62 П, т. е. посредством стабилизации достигается уменьшение их дилатансии. Указанная закономерность подтверждается также данными исследований на мобилометре.

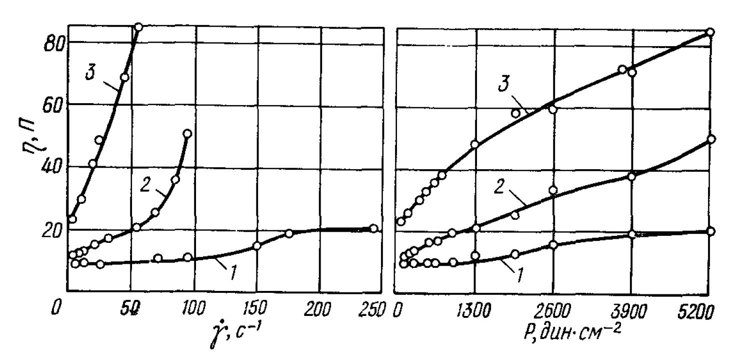


Рис. 24. Зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига для среднедисперсной суспензии кварцевого стекла (ρ_c — 1,95 г/см³, C_v — 0,80) с различной продолжительностью стабилизации;
1—120 ч; 2—24 ч; 3—4 ч

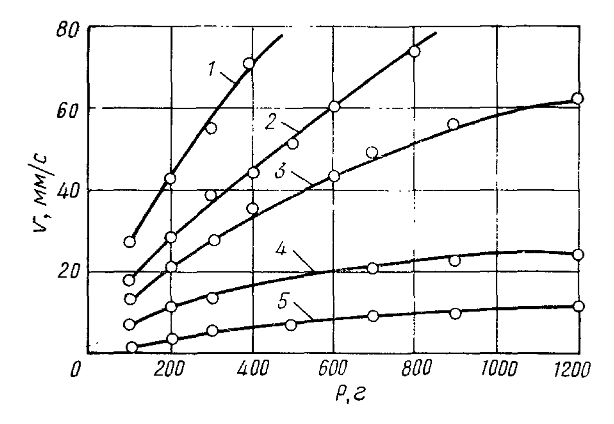


Рис. 25. Реологические кривые по данным мобилометра для суспензий кварцевого стекла с различной продолжительностью стабилизации:
1—170 ч; 2—47 ч; 3—24 ч; 4—5 ч; 5 — исходная, нестабилизированная

На рис. 25 показана зависимость скорости погружения штока мобилометра от величины груза для среднедисперсной суспензии как исходной (кривая 5), так и с

различной степенью ее стабилизации (кривые 1—4). Из кривых следует, что по мере роста степени стабилизации суспензии ее вязкость уменьшается (рост v при одинаковых P) и кривые постепенно приближаются к прямой.

Столь существенное отличие реологических кривых суспензий обусловлено следующим. В процессе стабилизации суспензий часть связанной воды переходит в свободную, увеличивая тем самым долю «кинетически свободной», которая и определяет текучесть системы. В случае предельно концентрированных суспензий даже незначительное увеличение содержания дисперсионной среды приводит к резкому падению дилатансии [77, 78]. Сущность механизма явлений, протекающих при стабилизации, хорошо видна из рис. 26, где приведены зависимости относительной степени концентрации n_v показателя дилатансии $\Delta\eta$, предельно возможной степени объемного заполнения суспензии твердой фазой $C_{v\,\mathrm{crit}}$ и, что аналогично, пористости материала шликерной отливки от продолжительности стабилизации.

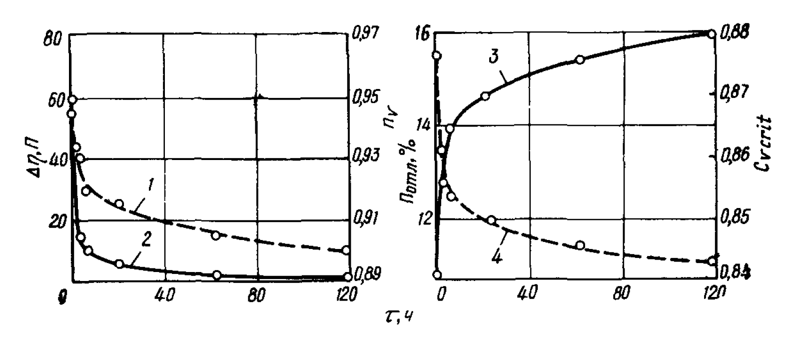


Рис. 26. Влияние продолжительности стабилизации суспензии кварцевого стекла на ее относительную степень концентрации (1), показатель дилатансии (2), критическую объемную концентрацию трудовой фазы (3) и плотность отливки (4)

В процессе стабилизации суспензии растет плотность упаковки массы при литье (уменьшается пористость), что свидетельствует об уменьшении количества «кинетически связанной» дисперсионной среды и увеличении ее «кинетически свободной» доли. Это в свою очередь вызывает увеличение показателя $C_{v\mathrm{crit}}$ суспензии и соответственно уменьшение относительной степени ее концентрации n_v. Показатель же n_v является основным

фактором, влияющим на дилатансию, так как он определяет объемную долю дисперсионной среды, участвующей в движении и обеспечивающей подвижность системы. Как следует из рис. 26, аналогично понижению n_v понижается и дилатансия (понижается $\Delta\eta$). Показанная на рис. 26 закономерность была также подтверждена на водных суспензиях кристаллического и аморфного кремнезема.

Влияние коагуляции изучали на двух стабилизированных суспензиях кварцевого стекла. Первая из них (среднедисперсная) была получена суспензированием порошка в дистиллированной воде с последующей стабилизацией и имела следующие характеристики: ρ_c 1,85 г/см^3; C_v 0,70; n_v 0,80; pH 6,5. Вторая (с существенным содержанием крупной фракции) получена одностадийным мокрым измельчением с последующей стабилизацией и имела параметры: ρ_c 1,93 г/см^3; C_v 0,77; n_v 0,86; pH 5,0. Коагуляция суспензий достигалась определенной добавкой концентрированной соляной кислоты до достижения определенного значения pH.

На рис. 27 показаны реологические кривые первой суспензии при различных значениях ее pH. Исходная суспензия (кривая *1*) отличается резко выраженными дилатантными свойствами и переходом в твердообразное состояние при низких скоростях деформации (менее 20 с$^{-1}$). При незначительной ее коагуляции до pH — 4,3 (кривая *2*) дилатансия суспензии уменьшается, и ее переход в твердообразное состояние отмечается при более высоких значениях $\dot{\gamma}$. Характерно, что при этом значении pH суспензия обладает, по сравнению с исходной, меньшей вязкостью в области минимальных значений *P*. При дальнейшей коагуляции (уменьшается pH) в области малых значений *P* появляется тиксотропное течение, увеличивающееся с понижением pH (кривые *3*, *4*). При определенных значениях *P* достигается минимальная вязкость предельно разрушенной тиксотропной структуры, в дальнейшем же опять появляется дилатантное течение. Причем, с увеличением степени коагуляции (понижением pH) возрастает $\dot{\gamma}$, при котором начинается дилатантное течение, т. е. суспензии проявляют тиксотропно-дилатантное течение.

На рис. 28 показаны реологические кривые крупнодисперсной суспензии при различных значениях pH. Исходная суспензия (кривая *1*) обладает меньшей, чем в

предыдущем случае, дилатансией и в области изученных значений скорости деформации и напряжения сдвига в твердообразное состояние не переходит. Аналогично предыдущему случаю, коагуляция приводит к возникновению тиксотропной структуры. Но если при значении pH=2,0 (кривая *2*) в области высоких значений *P* от-

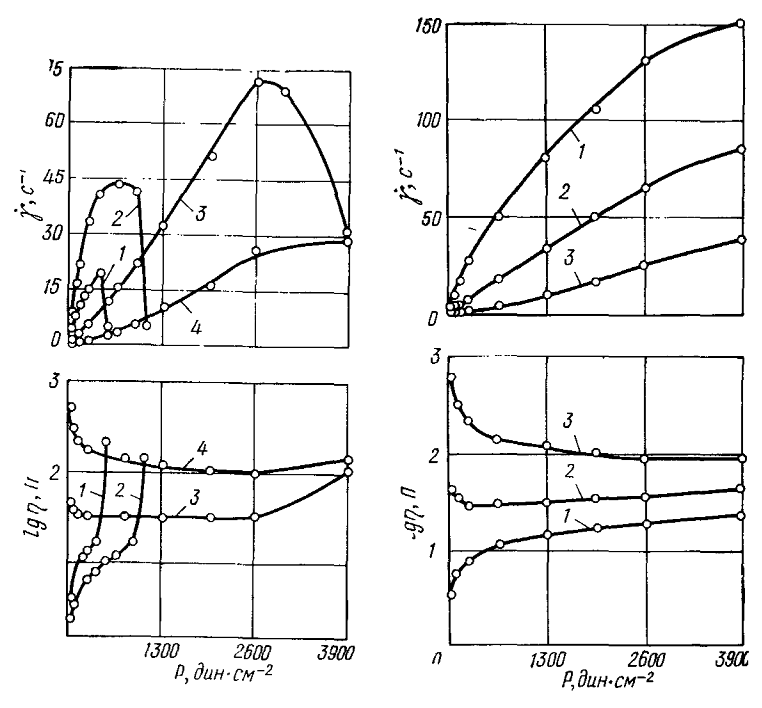


Рис. 27. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для среднедисперсных суспензий кварцевого стекла при различных значениях их pH:
1—6,5; *2*—4,3; *3*—1,4, *4*—0,6

Рис. 28. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для крупнодисперсных суспензий кварцевого стекла при различных значениях их pH:
1—5,0; *2*—2,0; *3*—0,3

мечается незначительная дилатансия суспензии, то при pH=0,3 она отсутствует. Таким образом, из приведенных данных следует, что в зависимости от степени дилатансии исходной суспензии и степени ее коагуляции возможно или понизить дилатансию, или полностью ее устранить. При этом, как правило, в области малых значений *P* отмечается тиксотропное течение.

На рис. 29 показана зависимость коэффициента упаковки твердой фазы $k_{уп}$ шликерной отливки от pH суспензий для их литья.

Как следует из рис. 29, с увеличением степени коагуляции суспензий ниже определенного значения их pH $k_{уп}$ отливок резко понижается. Из сопоставления реологических кривых (рис. 27, 28) и зависимости $k_{уп}$ — pH (рис. 29) следует, что в области pH, соответствующей высокому значению $k_{уп}$, отмечается дилатантное поведение. По мере коагуляции (понижения pH) показатель $k_{уп}$, уменьшается и суспензии обнаруживают тиксотропно-дилатантное или тиксотропное поведение.

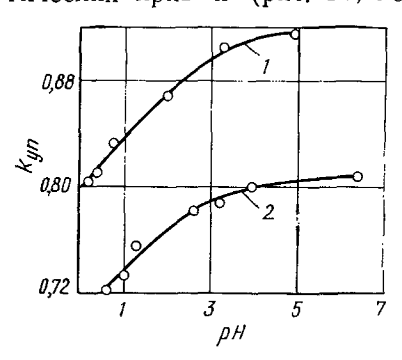


Рис. 29. Зависимость коэффициента упаковки твердой фазы в отливке от pH суспензий кварцевого стекла, полученных:
1 — суспендированием; 2 — одностадийным мокрым помолом

Таким образом, если в процессе стабилизации, сопровождающемся повышением $k_{уп}$ твердой фазы (уменьшением пористости), отмечается падение дилатансии суспензий (см. рис. 26), то при коагуляции падение дилатансии сопровождается уменьшением $k_{уп}$. Однако в первом случае заметна тенденция суспензий к ньютоновскому течению, во втором — к тиксотропному.

Коагуляция стабилизированных суспензий с $C_v = 0{,}70 \div 0{,}77$, обладающих ньютоновским характером течения, также приводит к возникновению тиксотропной структуры. Тиксотропия при этом в большей степени выражена у суспензий с большей степенью коагуляции.

Если коагуляции подвергать более высококонцентрированные суспензии с существенной дилатансией, то последние приобретают тиксотропно-дилатантный характер течения. На рис. 30 показаны реологические кривые для крупнодисперсной суспензии с $C_v = 0{,}80$, характеризуемой способностью к переходу в твердообразное состояние. Кривой *1* соответствует суспензия с исходным pH=5,5, кривой *2* — с добавкой азотной кислоты (pH=3,4). За счет добавки HNO_3 происходит частичная коагуляция суспензии, вызывающая ее тиксотропное поведение в области малых значений *P*. В дальнейшем

обе суспензии проявляют дилатантные свойства. Причем суспензия с тиксотропно-дилатантным характером течения допускает большие значения $\dot{\gamma}_{max}$, чем исходная. Последнее свидетельствует о некоторой пластификации суспензии за счет коагуляции, что способствует более свободному передвижению частиц при деформации.

По всей видимости, в процессе деформации систем с тиксотропно-дилатантным характером течения в них параллельно протекает два процесса: разрыв тиксотроп-

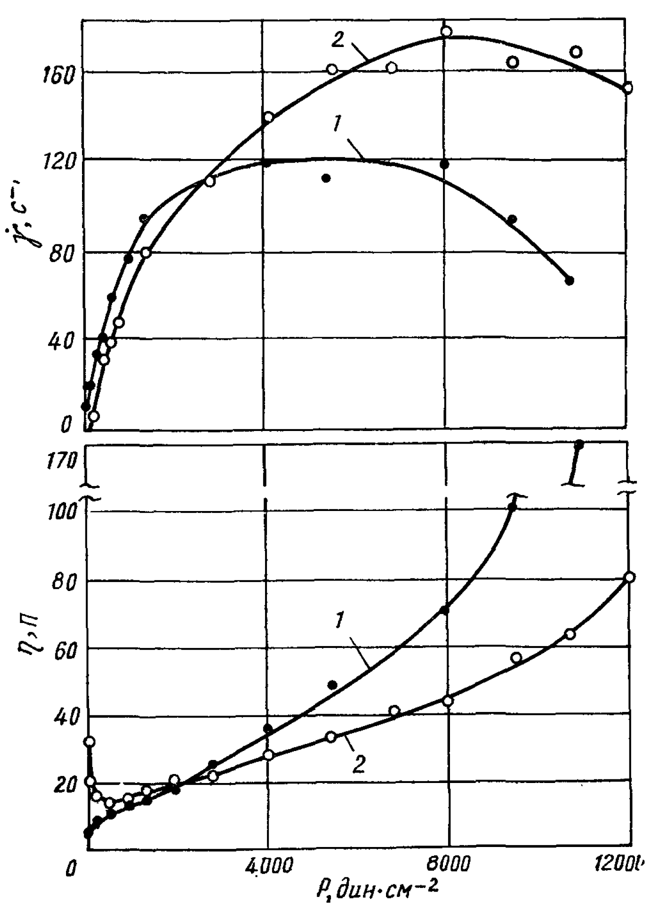


Рис. 30. Зависимость скорости сдвига и вязкости крупнодисперсной суспензии кварцевого стекла (C_v—0,80) с различными значения pH:
1—5,5 (исходная); 2—3, 4 (с добавкой HNO_3)

ных связей и ужесточение, вызываемое разрыхлением плотной упаковки. И если на первой стадии деформации (в области малых P) преобладает тиксотропный характер течения (дилатантный как бы «маскируется»), то на второй стадии — дилатантный.

Влияние концентрации твердой фазы

Вопрос о взаимосвязи концентрации и вязкости суспензий является одним из основных в реологии дисперсных систем. В связи с этим, данный вопрос подвергался многократным теоретическим и экспериментальным исследованиям [123, 147—153]. Предложено множество уравнений, в которых тем или иным образом связаны вязкость и концентрация суспензии.

Некоторые из них имеют следующий вид:

Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5 C_v), \tag{28}$$

Дейбройна и Барджерса

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1 - C_v}{1 + 1{,}5 C_v} \right), \tag{29}$$

Кургаева

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2 C_v \left(\frac{1 + C_v}{1 - C_v} \right)^2 \right]; \tag{30}$$

Майклса

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{1{,}25 C_v}{1 - \frac{C_v}{0{,}74}} \right)^2, \tag{31}$$

где η — вязкость суспензии;
η_0 — вязкость дисперсионной среды;
C_v — объемная доля заполнения суспензии дисперсной фазой.

В большинстве своем эти уравнения применимы только для суспензий с низкой концентрацией (C_v до 0,05—0,1) и не подходят для высококонцентрированных суспензий. К примеру, по уравнению Эйнштейна, следует, что суспензия с C_v=0,75 должна обладать вязкостью 2,8 сП. Между тем, при таких высоких значениях C_v суспензии или вовсе не образуются, или обладают вязкостью, большей на несколько порядков. Другие уравнения, например Кургаева [135], в ряде случаев удов-

летворительно описывают вязкость суспензии до $C_v = 0{,}3 \div 0{,}4$.

Очевидно, что основным из факторов, который должен быть учтен в уравнениях, связывающих η и C_v высококонцентрированных суспензий, является предельно возможная степень объемного заполнения $C_{v\,\mathrm{crit}}$. Между тем это учитывается [136—139] только в некоторых теоретических или эмпирических уравнениях. Причем, в каждом из этих уравнений величина $C_{v\,\mathrm{crit}}$ принимается постоянной: 0,74 — в уравнении Майклса [139], 0,59 — в уравнении Ванда [136], 0,71 — в уравнении Муни [137]. Выбор этих значений $C_{v\,\mathrm{crit}}$ был сделан, видимо, на допущении о теоретической плотности упаковки идеально шарообразных частиц, которая соответствует 0,74 для максимально плотной пирамидальной и тетрагональной укладки и 0,60 — для простой шахматной укладки. Между тем хорошо известно, что упаковка 0,74 на монофракциях зерен в реальных условиях недостижима. С другой стороны, известно, что твердая фаза суспензий обычно полидисперсна, что позволяет в ряде случаев достичь значения плотности упаковки зерен больше 0,74.

В этом случае приведенные уравнения теряют смысл (см. например, уравнение Майклса), так как величина $C_{v\,\mathrm{crit}}$ в каждом конкретном случае является индивидуальной.

На рис. 31 показана, согласно работе [74], зависимость минимальной вязкости от $C_v(\rho_c)$ для суспензий кварцевого стекла с различными значениями их $C_{v\,\mathrm{crit}}$. Как следует из рис. 31, с увеличением значения $C_{v\,\mathrm{crit}}$ суспензий их вязкость при одинаковом значении C_v понижается. Характер зависимости $\eta - C_v$ для суспензий кварцевого стекла в изученном интервале C_v с достаточной точностью описывается уравнением

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{2{,}5\,C_v}{C_{w\,\text{к}}}\right)^2, \quad (32)$$

где

$$C_{w\,\text{к}} = 1 - n_v; \quad n_v = C_v/C_{v\,\mathrm{crit}}.$$

Предлагаемое уравнение[1] учитывает два основных фактора, служащих определяющими для вязкости суспензий: объемную долю дисперсионной среды, участвующей

[1] Уравнение является модифицированным уравнением Майклса.

и обеспечивающей подвижность системы, и квадратичную зависимость вязкости, возрастающую с уменьшением расстояния между частицами за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, основным фактором, определяющим вязкость суспензий, является содержание в ней кинетически свободной дисперсионной среды $C_{wк}$. Это подтверждается рис. 31, где приведены и обобщены результаты по зависимости $\eta - n_v$ и $C_{wк}$ для четырех суспензий. Если для указанных суспензий при равном значении C_v или ρ_c вязкость отличается до одного порядка, то при сравнении их η при равном n_v или $C_{wк}$ разница отсутствует. Обобщенная кривая вязкости суспензий кварцевого стекла в зависимости от n_v или $C_{wк}$ описывается эмпирическими уравнениями:

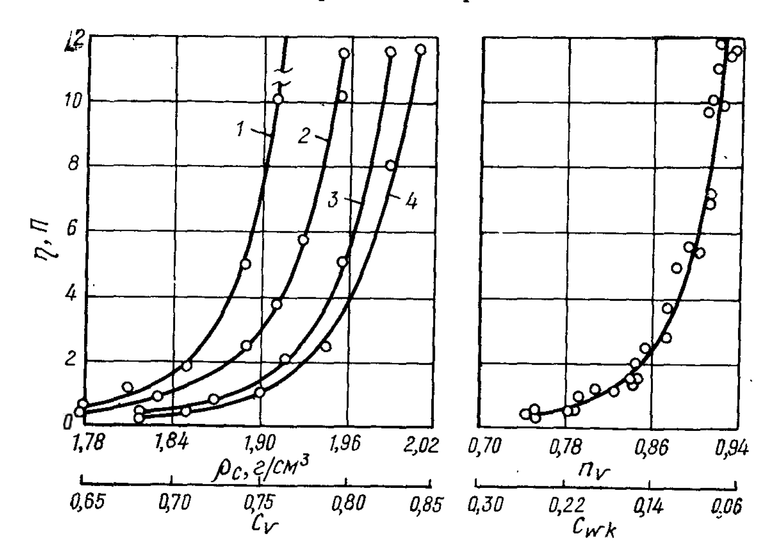


Рис. 31. Зависимость минимальной вязкости от показателей плотности, объемного содержания твердой фазы, относительной степени концентрации и кинетически свободной дисперсионной среды для суспензии кварцевого стекла и различным значением их критической объемной концентрации твердой фазы:

1—0,84; 2—0,87; 3—0,89; 4—0,91

$$\eta = 64{,}4 \cdot n_v^{22,36}; \quad (33)$$

$$\eta = 0{,}008 \cdot C_{w\,к}^{-2,82}. \quad (34)$$

Следует отметить, что степень точности приведенных уравнений определяется структурированностью суспензий. Для суспензий с сильно выраженными дилатантными или тиксотропными свойствами разница между расчетными и экспериментальными результатами может составлять до 30% (по минимальным значениям вязкости η_{min}). Более сложной является концентрированная зависимость вязкости, определенной при различных степенях структурирования суспензий.

В качестве примера на рис. 32 показана зависимость $\eta - \rho_c$ для суспензии с исходной плотностью 1,99 г/см^3 и тиксотропно-дилатантным характером ее поведения при трех скоростях деформации: 0,5 с$^{-1}$ (кривая *1*), 40с$^{-1}$ (кривая *2*) и 150с$^{-1}$ (кривая *3*). Скорости деформации 0,5 с$^{-1}$ соответствуют максимальные показатели η (тиксотропное течение), 40 с$^{-1}$ — минимальные значения η (переход тиксотропного течения в дилатантное), 150 с$^{-1}$ — повышенные значения η (дилатантное течение).

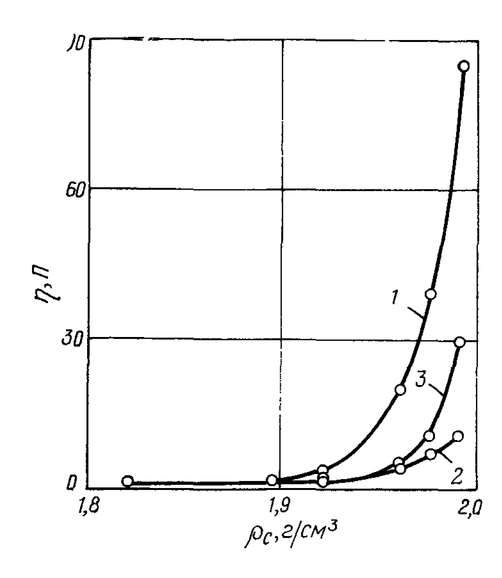


Рис. 32. Зависимость вязкости от плотности суспензии кварцевого стекла с тиксотропно-дилатантным характером течения при различных значениях скорости сдвига: *1*—0,5 с$^{-1}$; *2*—40 с$^{-1}$; *3*—150с$^{-1}$.

Как следует из рис. 32, в области высоких значений ρ_c между кривыми *1* и *2* наблюдается отличие показателей вязкости примерно в 10 раз и только по мере уменьшения ρ_c кривые сближаются, что свидетельствует о падении аномальных свойств суспензий по мере умень-

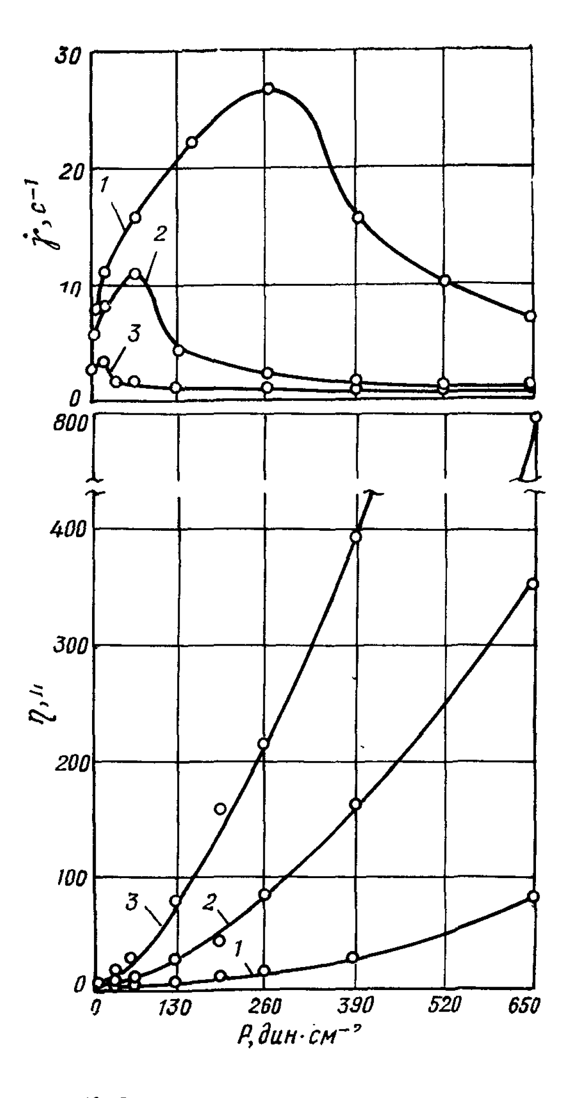


Рис. 33. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для среднедисперсных суспензий кварцевого стекла (полученных суспендированием) с различной концентрацией:
1 — C_v — 0,68; n_v — 0,85; 2 — C_v — 0,70; n_v — 0,875; 3 — C_v — 0,725; n_v — 0,91

шения их плотности. Зависимость $\eta - \rho_c$ свидетельствует о том, что дилатантное течение для указанной суспензии прекращается при $\rho_c \ll 1{,}96$ г/см³, а тиксотропное — при $\rho_c = 1{,}91$ г/см³.

Исключительное влияние концентрация суспензий оказывает на их дилатансию. Последняя определяется прежде всего показателем n_v или $C_{wк}$. На рис. 33 представлены на работе [74] реологические кривые суспензий кварцевого стекла с различными показателями C_v

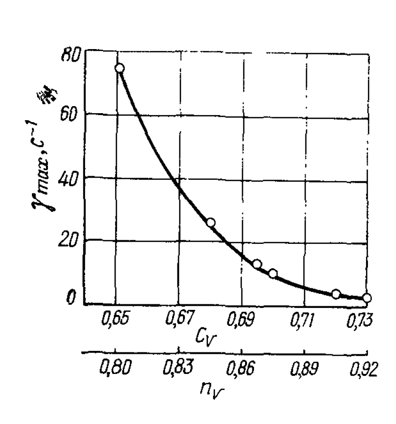


Рис. 34. Зависимость максимально достижимой скорости сдвига от концентрации суспензий кварцевого стекла

Рис. 35. Зависимость скорости передвижения поршня в мобилометре для суспензии кварцевого стекла с зернистым наполнителем при C_v — 0,82 (*1*) и 0,84 (*2*)

и n_v. В области изученных напряжений сдвига вязкость суспензий возрастает на несколько порядков, а скорость деформации только до определенных значений, зависимых от C_v и n_v суспензий. После этого, несмотря на увеличение P, скорость деформации резко замедляется, что обусловлено исключительно резким ростом вязкости системы и ее переходом в твердообразное состояние. Зависимость максимально достижимой скорости деформации суспензий от их C_v и n_v показана на рис. 34. С увеличением степени концентрации уменьшается и величина P, при которой достигается $\dot{\gamma}_{max}$.

Реологическое поведение предельно концентрированной суспензии с зернистым наполнителем по данным, полученным на мобилометре, для двух значений C_v показано на рис. 35. Разница в значении C_v на 0,02 приводит

к резкому отличию реологических кривых. Если при $C_v=0{,}84$ отмечается тенденция перехода суспензий в твердообразное состояние (кривая *2*), то при $C_v=0{,}82$ достигаются значительно большие значения V, возрастающие с увеличением P, и система приобретает равновесную скорость деформирования.

Реологические кривые крупнодисперсных суспензий кварцевого стекла, полученных одностадийным методом для случаев различной концентрации, показаны на рис. 36. Существенную дилатансию проявляет суспензия с $C_v=0{,}86$, незначительную — суспензия с $C_v=$ $=0{,}805$. Суспензия же с $C_v=0{,}78$ по своему поведению

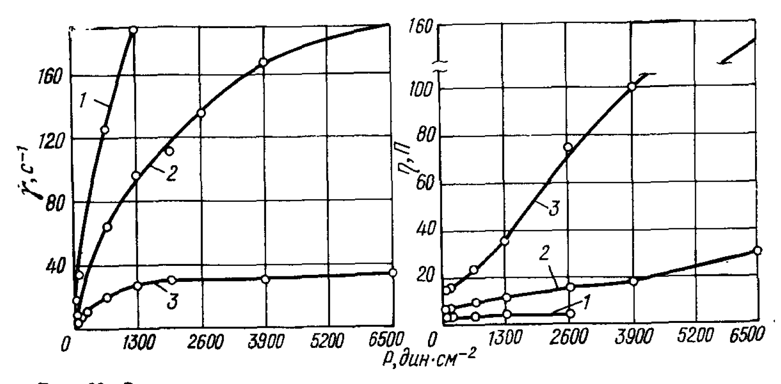


Рис. 36. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для крупнодисперсных суспензий кварцевого стекла с различной концентрацией: *1* — C_v —0,78; n_v — 0,86; *2* — C_v —0,805; n_v — 0,89; *3* — C_v — 0,86; n_v —0,94

близка к ньютоновской, ее вязкость при увеличении P с 65 до 2600 дин·см$^{-2}$ повышается только на 1,5 П. Между тем для предыдущих суспензий SiO_2, полученных суспендированием, ярко выраженная дилатансия проявлялась при значительно меньших значениях C_v.

Указанная закономерность зависимости дилатансии от n_v подтверждена [78] не только для суспензий кварцевого стекла, но и для суспензий синтетического и кристаллического SiO_2, Al_2O_3 (корунда). На рис. 37 представлены обобщенные данные по зависимости дилатансии этих суспензий от значений их C_v и n_v. При этом в качестве меры дилатансии принято увеличение (прирост) вязкости суспензий при десятикратном увеличении величины напряжения сдвига — от 65 до 650 дин·см$^{-2}$,

В зависимости от вида суспензии дилатансия проявляется в широком интервале значений C_v от 0,55 до 0,85. Однако если рассматривать относительную степень их концентрации, то дилатансия начинает проявляться только при значениях n_v, превышающих 0,75. Для большинства же суспензий существенный рост дилатансии наблюдается в области n_v, превышающей 0,85.

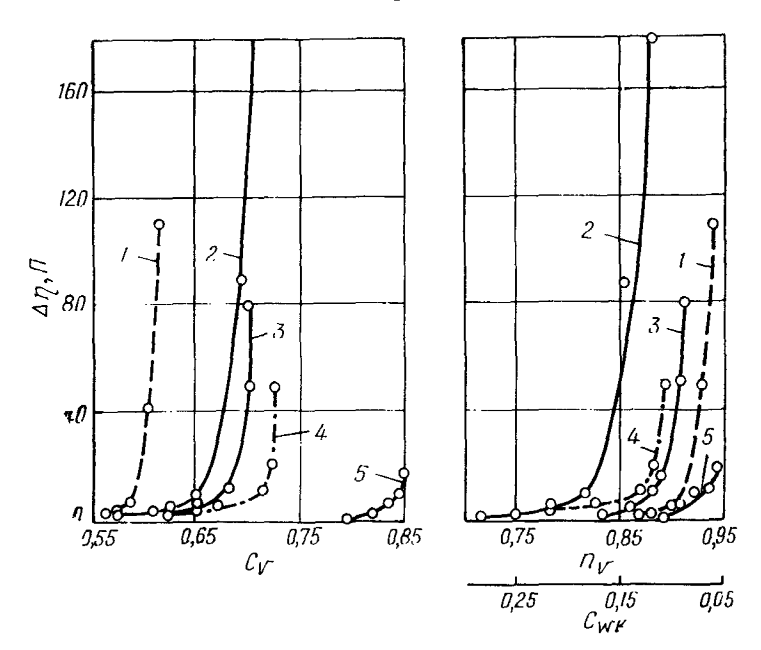


Рис. 37. Зависимость показателя дилатансии от объемного содержания твердой фазы, относительной степени концентрации и объемного содержания кинетически свободной дисперсионной среды суспензий:
1 — глинозем; 2 — кварцевое стекло (суспензия, полученная суспендированием, с частичной стабилизацией); 3 — кристаллический кремнезем; 4 — синтетический кремнезем; 5 — кварцевое стекло (крупнозернистая стабилизированная суспензия, полученная одностадийным методом с насыщением)

Склонность к дилатантному течению в большой степени зависит от дисперсности, степени полидисперсности твердой фазы, формы зерен, степени стабилизации суспензии, технологии получения и других факторов. Это хорошо подтверждается данными по поведению двух суспензий кварцевого стекла (кривые 2 и 5, рис. 37). Если у суспензии, соответствующей кривой 2, существенная дилатансия проявляется при значениях C_v и n_v

соответственно 0,65 и 0,80, то для случая другой суспензии (кривая *5*) она сдвигается в область значительно больших значений указанных величин. Указанное отличие обусловлено различной технологией получения суспензий, дисперсностью твердой фазы и степенью стабилизации. Все факторы, способствующие увеличению показателя $C_{v\,crit}$, повышают и значение C_v суспензии, при котором проявляется дилатансия.

Анализ экспериментальных данных, суммированных на рис. 37, показывает, что механизм дилатансии определяется недостаточным объемом кинетически свободной дисперсионной среды $C_{v\,crit}$ в процессе деформации суспензий. Процесс деформирования таких суспензий приводит к образованию непосредственных контактов и формированию структурной сетки, межчастичный объем которой больше исходного [77, 78].

Влияние дисперсности

Если у стабилизированных крупнодисперсных или среднедисперсных суспензий отмечается дилатантный или ньютоновский характер течения, то с повышением степени дисперсности ниже определенной границы, их реологическое поведение существенно изменяется и начинает появляться тиксотропное. Особенно это отмечается у тонкодисперсных суспензий с преобладающим (выше 60%) содержанием частиц до 5 мкм. Реологическая кривая тонкодисперсной суспензии (80% до 5 мкм) показана на рис. 38, из которого следует, что ее вязкость в процессе изменения напряжения сдвига от 10 до 400 дин·см$^{-2}$ уменьшается примерно на три порядка. В указанном случае появление тиксотропии суспензии обусловлено, видимо, возрастанием сил сцепления частиц по мере повышения их дисперсности и частичной коагуляцией за счет меньшего значения pH.

Если дисперность находится в области между средним и высоким содержанием тонкой фракции и суспензии при этом обладают повышенной плотностью ($\geqslant$ 1,95 г/см^3), у них может отмечаться тиксотропно-дилатантный характер поведения.

В качестве примера на рис. 39 (кривая *1*) показана зависимость η—P для высокоплотной суспензии с тиксотропно-дилатантным характером поведения. Даже незначительное понижение ее концентрации приводит к

изменению общего характера течения и она становится тиксотропной (кривая 2). Если указанную суспензию подвергнуть продолжительному старению (хранению в покое при условиях, исключающих высыхание), то ее структура претерпевает существенные изменения. Последнее показано на рис. 40. Прежде всего, появляется первоначально отсутствовавший предел текучести P_k, (до 20—100 дин·см$^{-2}$), прочность тиксотропной структуры (разница между η_1 и η_m) резко возрастает. При этом появляется вязкий гистерезис (разница в η системы до и после разрушения). Ширина гистерезистой петли отчетливо свидетельствует о существенном разрушении при деформировании в вискозиметре образовавшейся коагуляционной структуры.

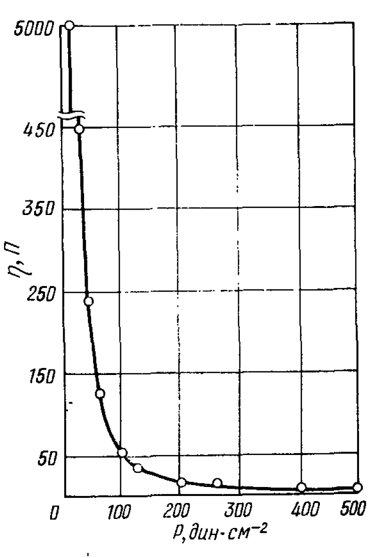


Рис. 38. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для тонкодисперсной суспензии кварцевого стекла (частиц < 5 мкм — 80%, C_v—0,74)

Изменение характера реологического поведения (переход из ньютоновского или дилатантного в тиксотропный или тиксотропно-дилатантный тип) при увеличении дисперсности суспензий обусловлен, вероятно, следующим. С увеличением дисперсности твердой фазы в суспензии при равном объемном ее заполнении уменьшается расстояние между частицами. Так, например, для суспензии кварцевого стекла $\rho_c = 1{,}90$ г/см^3 при уменьшении среднеповерхностного диаметра частиц с 6 до 2 мкм расчетное значение расстояния между частицами уменьшается с 0,75 до 0,25 мкм. Уменьшение размера частиц соответственно увеличивает вероятность попадания частиц в сферу взаимного притяжения (за счет сил Ван-дер-Ваальса). Очевидно, что любое притяжение между частицами увеличивает вязкость суспензии особенно в области малых напряжений сдвига.

В работе [75] было изучено влияние зернистого на-

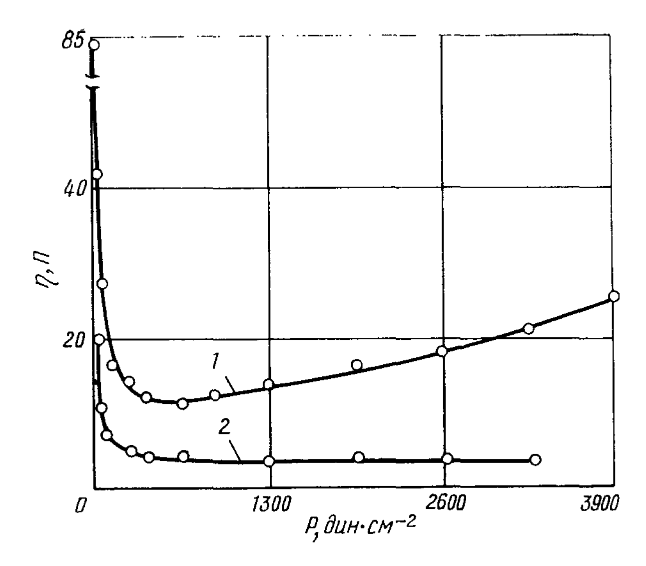


Рис. 39. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для тиксотропно-дилатантной суспензии кварцевого стекла с исходной плотностью 1,99 г/см³ (*1*) и после разжижения до плотности 1,96 г/см³ (*2*)

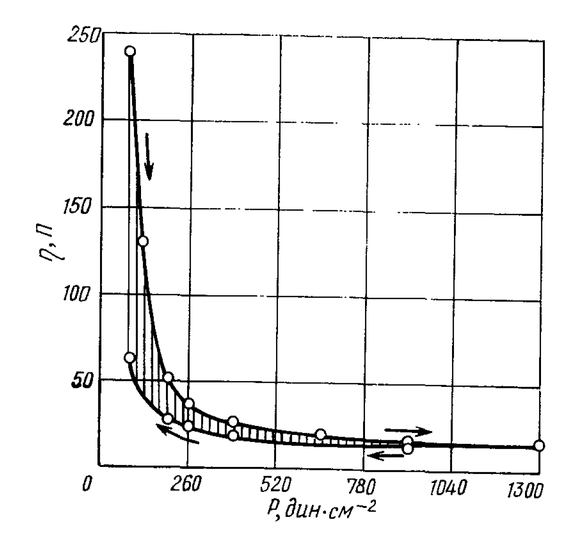


Рис. 40. Зависимость вязкости от напряжения сдвига суспензии кварцевого стекла с $\rho_c = 1{,}96$ г/см³, подвергнутой старению (60 г)

полнителя (0,315—0,5 мм) на реологические свойства суспензии кварцевого стекла (рис. 41). Исходные суспензии принимались с двумя значениями плотности 1,93 и 1,95 г/см³. Содержание зернистого наполнителя при этом находилось в пределах 19—39% по объему суспензии и 23—44% по массе твердой фазы исходной суспензии. Плотность суспензии составляла от 1,98 до 2,05 г/см³ (общее объемное содержание твердой фазы

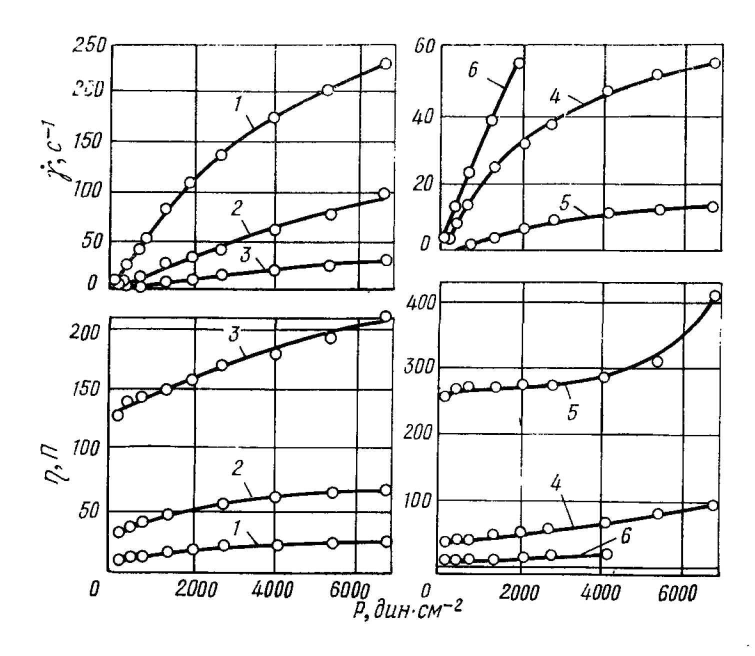


Рис. 41. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для суспензий кварцевого стекла с зернистым наполнителем: *1, 2, 3* — исходная плотность суспензии — 1,93 г/см³; *4, 5* — 1,95 г/см³. Объемное заполнение суспензии зернистым наполнителем: *1*—0,19; *2*—0,32; *3*—0,39; *4*—0,19; *5*—0,39; *6* — исходная суспензия с ρ_c— 1,95 г/см³

82—87,5%, относительная влажность 6—9%). Как следует из кривых, добавка зернистой фракции приводит к существенному росту вязкости; при этом реологический характер поведения суспензий не изменяется (они остаются дилатантными). Видно, что даже небольшая разница в исходной плотности суспензий приводит к резкому уменьшению вязкости при равном содержании наполнителя.

Влияние температуры

В работах [73, 74] показано, что температура оказывает существенное влияние на реологические свойства суспензий кварцевого стекла. Особенно большое влияние она оказывает на суспензии с дилатантным характером течения, что видно на рис. 42, где показана зависимость η—P и η—T для среднедисперсной суспензии. Меньшей температуре соответствует как большее значение вязкости при минимальном P, так и более резкий ее рост с увеличением напряжения сдвига. Это свиде-

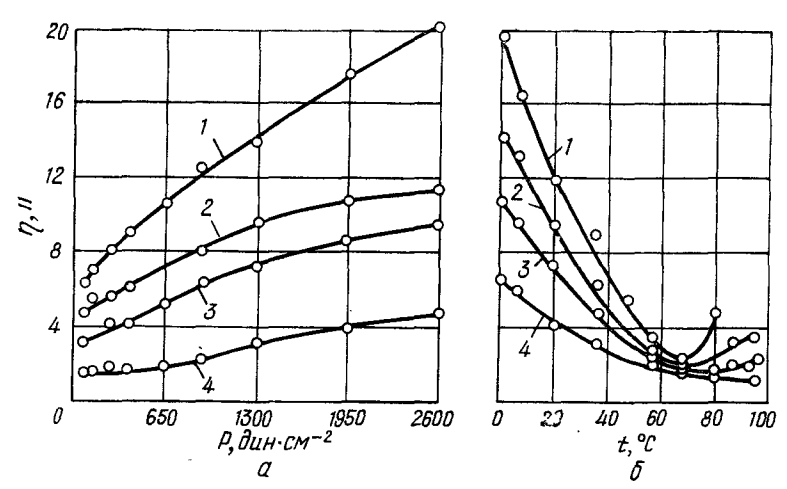


Рис. 42. Влияние температуры на вязкость дилатантной суспензии кварцевого стекла (C_v — 0,77, стабилизация — 0,24 ч):

а — зависимость вязкости от напряжения сдвига для температур: *1*—1°C; *2*—19°C; *3*—36°C; *4*—78°C; *б* — зависимость вязкости от температуры при напряжениях сдвига: *1* — 2700 дин·см$^{-2}$; *2* — 1350 дин·см$^{-2}$; *3* — 650 дин·см$^{-2}$ *4* — 65 дин·см$^{-2}$

тельствует об уменьшении дилатансии с ростом температуры. При температуре около 80°C достигаются минимальные значения дилатансии, после чего она вновь возрастает. Для суспензий с более тонким зерновым составом температура минимальной дилатансии смещается в область 70—75°C.

Характерно, что при значениях P=65 дин·см$^{-2}$ наблюдается постепенное существенное уменьшение вязкости суспензии вплоть до температуры 95°C, причем отношение показателей вязкости при различных температурах близко к таковому для воды. Последнее свиде-

тельствует о том, что падение вязкости суспензии с ростом температуры обусловлено температурной зависимостью вязкости воды.

Падение дилатансии с ростом температуры обусловлено, видимо, следующим. Прежде всего с ростом температуры уменьшается плотность воды (увеличивается ее объем). Соответствующее увеличение объема дисперсионной среды значительно больше, чем кварцевого стекла. В связи с этим увеличивается доля кинетически свободной дисперсионной среды, участвующей в движении $C_{wк}$. По расчетным данным, при росте температуры от 1 до

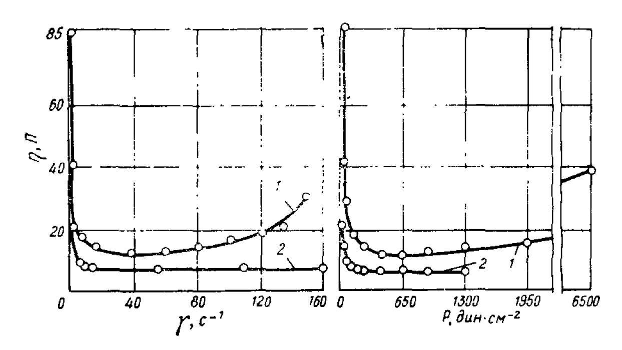


Рис. 43. Зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига суспензии кварцевого стекла с плотностью 1,99 г/см³ при температурах:
1—20°С; *2*—60°С

80°С для суспензии кварцевого стекла эта величина возрастает с 0,120 до 0,125, т. е. на 4,1%. Между тем даже такое незначительное увеличение объема кинетически свободной дисперсионной среды в области предельно концентрированных суспензий приводит к резкому падению дилатансии (рис. 37).

Возможно также, что уменьшение дилатансии связано с понижением вязкости воды. Вследствие лучшей ее подвижности с ростом температуры состояние насыщения образовавшихся при деформировании суспензии пустот будет происходить быстрее. Таким образом, дилатантно упрочненная структура будет релаксировать быстрее, чем и обусловливается указанный эффект.

Существенное влияние температуры оказывает и на суспензии с тиксотропным или тиксотропно-дилатантным характером течения. Как показано на рис. 43, максимальная η суспензии при повышении температуры с 20 до 60° С уменьшается в четыре раза, минимальная

(разрушенная) — в 1,9 раза. Характерно, что отмечавшееся первоначально при высоких P или γ дилатантное течение после повышения температуры суспензии отсутствует.

На загустеваемость суспензий, определенную на приборе Энглера, температура также оказывает существенное влияние. На рис. 44 показана температурная зависимость коэффициента загустеваемости двух раз-

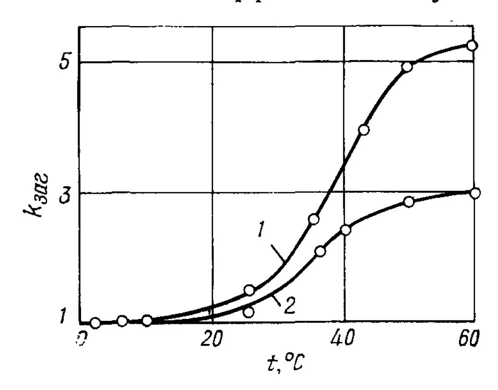


Рис. 44. Зависимость коэффициента загустеваемости от температуры для тонкодисперсной (1) и среднедисперсной (2) суспензий кварцевого стекла с плотностью 1,86 г/см³

личных по дисперсности суспензий равной плотности. Из рисунка следует, что загустеваемость увеличивается с повышением температуры в большей степени для суспензий с более тонким зерновым составом. Известно, что тиксотропному структурообразованию благоприятствует тепловое движение частиц дисперсной фазы (например, броуновское движение). Следовательно, для суспензий с более тонким зерновым составом вследствие большей подвижности частиц с ростом температуры эффект загустеваемости будет большим.

Седиментационная устойчивость суспензий

Принято считать, что суспензии как глин, так и других керамических материалов в отличие от истинно коллоидных золей — системы кинетически неустойчивые. Кинетическая неустойчивость в данном случае является результатом осаждения частиц суспензии под влиянием силы тяжести по закону Стокса [122, 140, 141]. Осаждаемость керамической суспензии выражается в ее расслоении по вертикали (т. е. в появлении неоднородности в соотношении Т:Ж и в зерновом составе) вплоть

до выпадения слоя видимого осадка или образования осветленного слоя дисперсионной среды и может быть связано как с агрегативной, так и кинетической неустойчивостью.

Явление осаждаемости крайне нежелательно, так как может приводить к ряду неприятных технологических последствий. С увеличением габаритных размеров и толщины отливок опасность проявления осаждаемости увеличивается. Последнее обусловлено как большей продолжительностью литья, так и более крупным зерновым составом, обычно применяемым при этом.

Закономерности осаждения суспензий

Как известно [123, 131], скорость осаждения твердых частиц в жидкой среде описывается уравнением, вытекающем из закона Стокса:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0)\, q}{\eta}, \qquad (35)$$

где r — радиус частицы;

ρ и ρ_0 — соответственно плотность дисперсной фазы и дисперсной среды;

q — ускорение силы тяжести;

η — вязкость среды.

Широко распространено мнение [122], что осаждаемость частиц в керамических суспензиях подчиняется уравнению Стокса. В связи с этим для повышения седиментационной устойчивости рекомендуется [122, 141—143] или повышать дисперсность твердой фазы (уменьшение r^2), или повышать вязкость дисперсионной среды (увеличение η).

Между тем указанные пути не всегда являются приемлемыми и технологически удобными. К примеру, применительно к литью крупногабаритной кварцевой керамики, как и некоторых других ее видов, содержание определенного количества крупной фракции является желательным или необходимым. Кроме того, как правило, повышение дисперсности частиц и вязкости дисперсионной среды приводит к увеличению пористости полуфабриката при литье.

В противоположность указанным работам было установлено [60], что в случае полидисперсных высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла, содер-

жащих определенное количество крупной (свыше 50 мкм) фракций, экспериментально установленная скорость осаждения последней оказалась в тысячи раз меньше, чем из расчета по Стоксу. Характерно, что с уменьшением размера частиц эта разница увеличивается. Для объяснения столь большой разницы в экспериментальной и стоксовской скорости осаждения частиц допускали, что для крупной фракции, находящейся в высококонцентрированной суспензии, последнюю можно условно считать дисперсионной средой. Принимая в уравнении (48) вместо ρ_0 и η соответственно плотность и вязкость суспензии, получили результаты значительно более близкие к экспериментальным. Из этого следует, что скорость осаждения крупных частиц в полидисперсной суспензии определяется ее вязкостью и плотностью.

На рис. 45 показан логарифм скорости осаждения частиц в зависимости от их гидравлически эквивалентного диаметра по Стоксу, экспериментальным данным

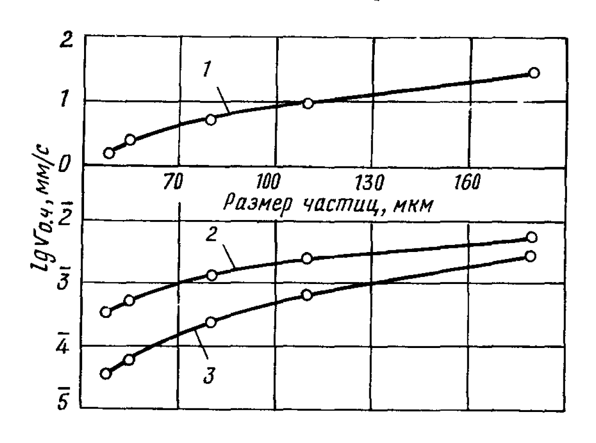


Рис. 45. Зависимость логарифма скорости осаждения частиц от их размера (по диаметру) при плотности суспензии кварцевого стекла 1,86 г/см³
1 — значения, рассчитанные по Стоксу; 2 — то же, по предложенной трактовке уравнения Стокса; 3 — экспериментальные данные

и по предложенной трактовке уравнения Стокса [60]. Видно, что разница между экспериментальной и расчетной скоростью (кривые 2 и 3) с увеличением размера частиц уменьшается. Обусловлено это, возможно, явлением загустевания суспензии, которое в большей мере

сказывалось при определении скорости осаждения частиц меньшего размера. Вязкость и плотность суспензии являются, таким образом, основными факторами, с помощью которых можно регулировать устойчивость суспензий. В качестве примера влияния этих факторов на рис. 46 показаны кривые накопления осадка в среднедисперсных суспензиях различной плотности (при высоте столба суспензии 450 мм).

На рис. 47 показана зависимость логарифма скорости осаждения различных групп фракций в среднедисперсной суспензии в зависимости от ее плотности (кривые *1*—*3*). На этом же рисунке показана рассчитанная с учетом указанного допущения скорость осаждения для фракций 63 и 160 мкм. Видно, что в области концентраций, показанных на рисунке, скорость осаждения может меняться на несколько порядков. Характерно, что уменьшение скорости осаждения аналогично повышению вязкости суспензий с их концентрацией. Как следует из рисунка, экспериментально полученные скорости осаждения крупных частиц (кривые *2*—*3*) по сравнению с расчетными (кривые *4*, *5*) существенно отличаются. Отмечающиеся при этом еще меньшие скорости осаждения, чем следует по расчету, вероятно, обусловлены следующим. При стесненном падении частиц становится существенным восходящий поток суспензий, вытесняемый значительным объемом оседающих частиц; частицы соударяются между собой. В результате этих изменчивых и сложных воздействий извилистость пути частицы значительно возрастает. Еще большее влияние оказывает тот факт, что суспензия по мере осаждения частиц существенно сгущается и, таким образом, оказывает постепенно возрастающее сопротивление. Кроме того, вязкость суспензии в процессе эксперимента, продолжающегося от 5—8 до 80—200 ч, может существенно повышаться (явление загустевания). Частично это обусловлено и тем, что гидравлически эквивалентный диаметр зерен оказывается меньшим, чем ситовой, принятый в данном случае для расчета [75].

Характерно, что разница между экспериментальной и расчетной скоростью осаждения частиц увеличивается по мере роста плотности суспензии. Так, если в области малых значений ρ_c эта разница составляет около порядка, то при повышении ρ_c до 1,90—1,95 г/см^3 достигает двух порядков. В случае дальнейшего повышения ρ_c эта

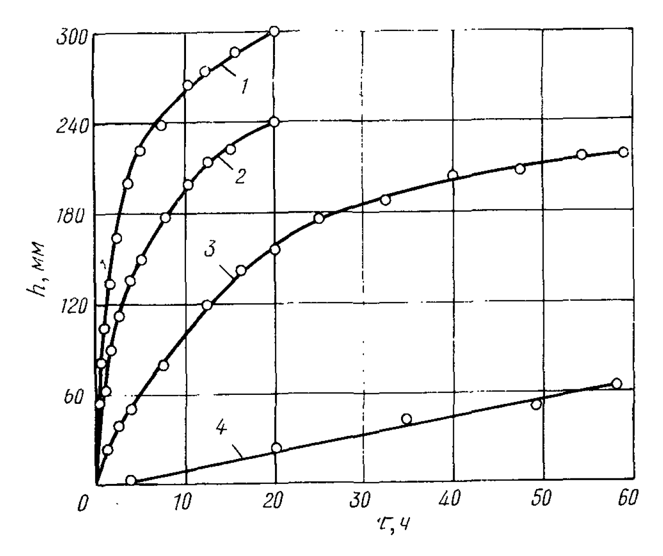


Рис. 46. Кривые накопления толщины слоя осадка для сред неднсперсных суспензий кварцевого стекла различной плотности: 1—1,65 г/см³; 2—1,77 г/см³; 3—1,88 г/см³; 4—1,90 г/см³

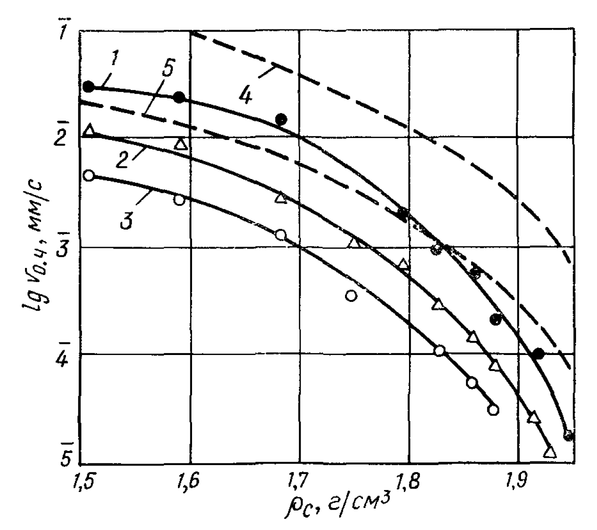


Рис. 47. Зависимость логарифма скорости осаждения частиц различного размера от плотности суспензии:
1—315 мкм; 2—160 мкм; 3—63 мкм; 4 — данные, рассчитанные для частиц 160 мкм; 5 — то же, для частиц 63 мкм

разница возрастает еще более стремительно, и суспензии постепенно превращаются в практически полностью устойчивые даже при введении в них существенного (до 10—20%) количества фракции 0,63—1,0 мм.

Таким образом, предложенная [60] для случая высококонцентрированных керамических суспензий трактовка уравнения Стокса может быть рекомендована для оценки скорости осаждения частиц в большом интервале их концентраций. Она дает несравненно более близкие результаты, чем это следует по Стоксу. К примеру, экспериментально полученные скорости осаждения частиц размером 160 мкм при $\rho_c = 1{,}93$ г/см^3 оказались в 160 000 раз меньше, чем по Стоксу, и в 90 раз меньше, чем по предложенной формуле [75].

В процессе отстаивания суспензий кварцевого стекла образуются высокоплотные прочные осадки. Их пористость только на 2—4% больше таковой для шликерных отливок, полученных на основе этих суспензий [75]. Исходные суспензии в соответствии с их плотностью обладают определенной удельной концентрацией твердой фазы Q_0. При осаждении в нижний слой суспензии внедряется дополнительно количество твердой фазы ΔQ, достаточной для образования осадка. Таким образом, плотность осадка ρ_{oc} в общем виде представляется, как

$$\rho_{oc} = Q_0 + \Delta Q. \qquad (36)$$

Отношение ΔQ к Q_0 может быть названо коэффициентом осадкообразования k_{oc}, т. е.

$$k_{oc} = \Delta Q / Q_0 . \qquad (37)$$

Последний показывает относительную долю твердой фазы, внедрившейся при осаждении, по сравнению с исходной. Является очевидным, что с понижением концентрации твердой фазы в суспензии Q_0 возрастает как удельная концентрация, так и величина ΔQ. Плотность осадка ρ_{oc}, как правило, повышается с увеличением плотности суспензии. Зависимость k_{oc}, ΔQ, ρ_{oc} от плотности суспензии, согласно работе [75], представлена на рис. 48. Приведенные данные показывают, что в технологическом отношении необходимо использовать высокоплотные суспензии с меньшим значением ΔQ и k_{oc}. При этом не будет отмечаться большой разницы в зерновом составе в материале отливки даже в тех случаях, когда

осаждение окажется существенным, так как по мере уменьшения $k_{ос}$ уменьшается доля внедряющейся при осаждении крупной фракции и материал отливки является более равноплотным.

Осаждаемость суспензии в процессе литья может быть оценена [71] посредством определения коэффициента седиментационного расслоения $k_{ср}$. Последний оп-

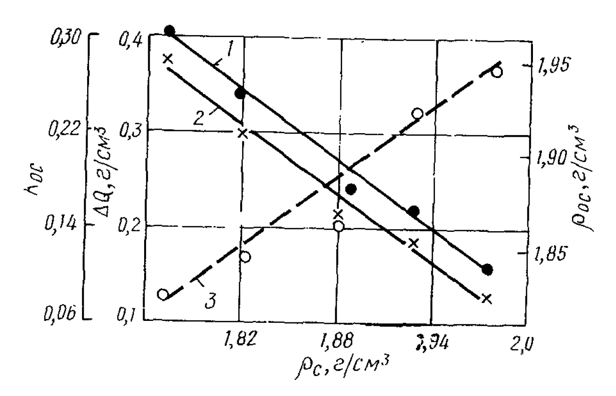


Рис. 48. Зависимость коэффициента осадкообразования (1), дополнительной удельной концентрации твердой фазы (2) и плотности осадка (3) от плотности суспензии

ределяется относительным уменьшением удельной концентрации твердой фазы в суспензии, остающейся в литниковой прибыли $Q_{кон}$ в конце литья, по сравнению с исходной Q_0 по формуле [71]:

$$k_{ср} = Q_{кон}/Q_0 . \quad (38)$$

Как следует из формулы, при отсутствии расслоения ($Q_0 = Q_{кон}$) $k_{ср} = 1$, а в случае полного расслоения ($Q_{кон} = 0$) $k_{ср} = 0$, т. е. чем ближе $k_{ус}$ приближается к 1, тем более устойчивой является суспензия.

Как было показано в работах [73, 75], существенным фактором, определяющим седиментационные свойства, является реологическая характеристика суспензии. Осаждаемость определяется, прежде всего той величиной вязкости, которая присуща системе при минимальных напряжениях сдвига. Последнее обусловлено тем, что даже самые крупные частицы (до нескольких миллиметров) развивают в суспензии при осаждении незначительные сдвигающие напряжения. И поэтому суспензии с ньютоновским или дилатантным характером поведе-

ния при прочих равных условиях будут менее седиментационно устойчивыми, чем тиксотропные. К примеру, те же суспензии на основе кварцевого стекла, но с тиксотропным характером поведения, что достигалось или более тонким зерновым составом, или коагуляцией, являлись, как показано в [75], полностью седиментационно устойчивыми по отношению к фракции 0,63—1,2 мм даже при значениях $\rho_c = 1{,}90 \div 1{,}93$ г/см³.

Условия полной устойчивости суспензий

На основании предшествующих работ [60, 73, 75] по седиментационной устойчивости, выполненных на суспензиях кварцевого стекла [60, 73] и каолина [75], в дальнейшем [72] были сформулированы условия полной седиментационной устойчивости полидисперсных керамических суспензий.

Было предположено, что полная седиментационная устойчивость достигается в том случае, если сдвигающие напряжения, развиваемые максимальной по размеру частицей, не превосходят статический предел текучести суспензии — P_{k_1}. Расчет величины P_{k_1}, необходимый для удержания частицы во взвешенном состоянии, производится следующим образом.

Представим, что максимальная по размеру частица шарообразной формы диаметром d_{max} и плотностью ρ_1 находится в суспензии с плотностью ρ_0. Если $\rho_1 > \rho_0$, то под влиянием силы тяжести частица движется вниз. Если же система структурирована и обладает пределом текучести, то движение частицы начнется лишь после превышения P_{k_1} суспензии. Касательные напряжения τ, возникающие под влиянием сил тяжести на поверхности частицы окружающей ее суспензии, могут быть представлены как

$$\tau = P/S, \tag{39}$$

где $P = \frac{d^3 \pi\ (\rho_1 - \rho_0)}{6}$ — масса шарообразной частицы в суспензии;

$S = \pi d^2$ — поверхность шара.

Подставляя значения, получим

$$\tau = \frac{d_{max}\ (\rho_1 - \rho_0)}{6}. \tag{40}$$

В действительности, при распределении напряжений, возникающих вокруг шарообразной частицы, взвешенной в суспензии, в последней возникают, кроме касательных, еще и нормальные напряжения. В связи с этим действительные касательные напряжения на поверхности частицы будут меньше, чем рассчитанные по формуле (40). И поэтому движение частицы в суспензии начнется тогда, когда напряжения, отнесенные к его поверхности, достигнут некоторой величины, большей, чем τ, т. е. оно должно равняться

$$\tau = \frac{k\, d_{max}\, (\rho_1 - \rho_0)}{6}, \qquad (41)$$

где k — безразмерный коэффициент формы, зависящий от кривизны обтекающих частицу струй.

В работе [144] при решении аналогичной задачи по изучению устойчивости породы в глиняном растворе при бурении скважин экспериментально была изучена зависимость k от размера шаров до 40 мм. Установлено, что величина коэффициента k плавно увеличивается с 0,3 при размере шаров до 1 мм до 0,6 при размере шаров 40 мм. Значения $k<1$ показывают, что предельные касательные напряжения возникают не непосредственно на поверхности частицы, а захватывают некоторую область, главным образом в зоне сжатия.

Таким образом, применительно к керамическим суспензиям с достаточной степенью точности значение k может быть принято равным 0,3. Соответственно, реально развиваемые напряжения в суспензии и необходимый для удержания частицы предел текучести суспензии (P_{k_1}) будет равен:

$$\tau\,(P_{k_1}) = \frac{0{,}3\, d_{max}\, (\rho_1 - \rho_0)}{6}. \qquad (42)$$

Из уравнения (42) и зависимости $k=f(d)$, установленной в работе [144], можно найти диаметр максимальной частицы, устойчивой в суспензии и известным пределом текучести P_{k_1} по уравнению:

$$d_{max} = \frac{6\, P_{k_1}}{0{,}3\, (\rho_1 - \rho_0)}. \qquad (43)$$

По этому же уравнению может быть определен диаметр газового пузыря, не всплывающего в суспензии с известным значением ее P_{k_1}.

Таким образом, суспензия может быть устойчивой только в том случае, если обладает определенным пределом текучести, величина которого зависит от размера и плотности максимальных по крупности частиц и разницы в плотности твердой фазы и суспензий (эффективной плотности твердой фазы). Величину P_{k_1} необходимую для полной седиментальной устойчивости суспен-

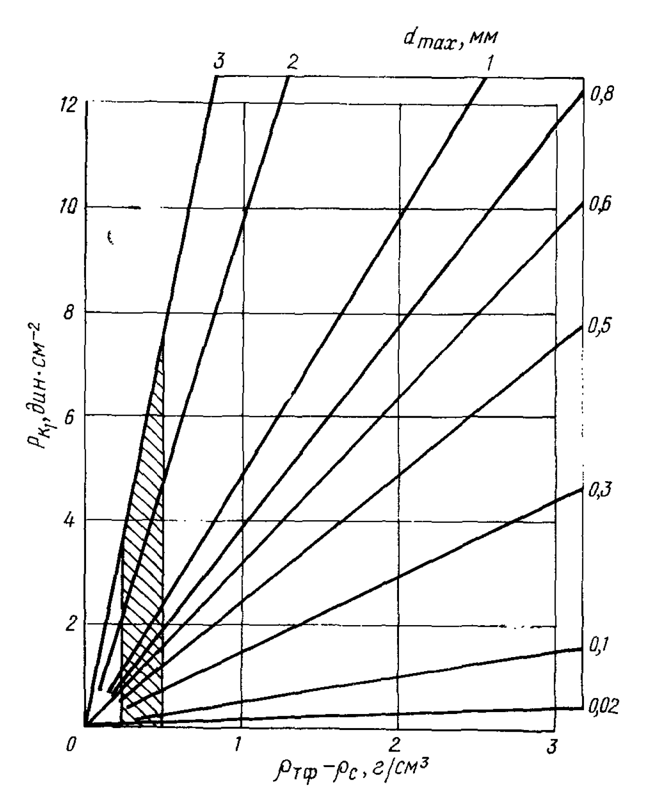


Рис. 49. Номограмма для определения предела текучести суспензий, необходимого для их полной седиментационной устойчивости в зависимости от максимального размера частиц и эффективной плотности твердой фазы (заштрихована область суспензий кварцевого стекла)

зий, удобно определять при помощи номограммы (рис. 49), из которой следует, что даже в случае содержания зерен размером 3 мм для достижения полной устойчивости суспензий требуются незначительные значения P_{k_1}.

Однако, суспензии кварцевого стекла с плотностью вплоть до 1,90—1,93 г/см^3 при содержании в них определенного количества крупной фракции, как правило, проявляют некоторую осаждаемость. Обусловлено это отсутствием в них достаточного предела текучести и ньютоновским или дилатантным характером течения. При еще большем увеличении плотности суспензий (до 1,94 г/см^3 и выше) они становятся полностью седиментационно устойчивыми даже при содержании 20—30% фракции, большей 0,5 мм. При этом, видимо, вследствие концентрационного структурообразования появляются те незначительные (порядка 1—3 дин·см$^{-2}$) значения P_{k_1}, которые достаточны для полной устойчивости системы. Между тем, наличие столь незначительных величин предела текучести не могло быть экспериментально подтверждено, так как находилось в пределах точности измерения применяемого прибора [72].

С уменьшением максимального размера частиц, а также их количества и особенно увеличением количества мелкой фракции уменьшается нижний предел плотности суспензий, при которой начинает проявляться осаждаемость. Например, суспензия с $\rho_c = 1,91$ г/см^3 и содержащая 32% частиц до 5 мкм, 9% 50—315 мкм оказалась полностью седиментационно устойчивой при литье крупногабаритных отливок, в то время как суспензия с такой же плотностью, но с более крупным зерновым составом (до 5 мкм — 25%, 50÷400 — 19%), существенно расслаивалась. При уменьшении максимального размера частиц до 50—100 мкм при содержании частиц до 5 мкм 30—40% суспензии могут быть устойчивыми при уменьшении их плотности вплоть до 1,83—1,88 г/см^3.

Полная седиментационная устойчивость суспензий может достигаться посредством частичной их коагуляции, например добавкой кислоты. При этом суспензии проявляют тиксотропное течение и достаточную для достижения устойчивости величину P_{k_1}. В то же время незначительная коагуляция (до pH=3÷4) не приводит к существенному понижению плотности отливки.

Для повышения седиментационной устойчивости суспензий были опробованы добавки аэросила [72, 75]. Аэросил, представляя собой коллоидно-дисперсный (с размером частиц 0,01 мкм) синтетический кремнезем, используется, как известно [125, 145], в качестве добав-

ки к различным суспензиям с целью предотвращения или уменьшения их осаждения. На рис. 50 показаны кривые накопления осадка для суспензий кварцевого стекла с различной плотностью как с добавкой (0,6%)

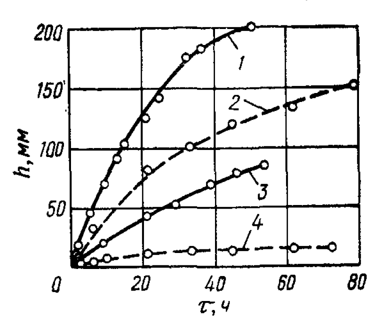


Рис. 50. Кривые накопления осадка для суспензий кварцевого стекла с добавкой (0,6%) аэросила и без нее для различной их плотности: 1 — 1,85 г/см^3 (без добавки); 2 — 1,83 г/см^3 (с добавкой); 3 — 1,88 г/см^3 (без добавки); 4 — 1,87 г/см^3 (с добавкой)

аэросила, так и без нее. При этом суспензии без добавок аэросила принимались несколько более плотными. Несмотря на это, добавка аэросила приводит к резкому замедлению осаждаемости, а при плотности, большей 1,92 г/см^3, суспензии становятся полностью садиментационно устойчивыми. Влияние добавки аэросила обусловлено, видимо, тем, что даже незначительное (0,6%) его содержание ввиду высокой дисперсности примерно в 2—2,5 раза увеличивает удельную поверхность твердой фазы. Последнее приводит к затруднению передвижения относительно крупных частиц кварцевого стекла и, возможно, возникновению тех предельно низких значений напряжения сдвига, которые достаточны для устойчивости суспензий.

Набор массы и скорость литья

Методика определения

Скорость набора массы является одним из основных параметров, характеризующих как качество суспензии, так и процесс литья. Ею определяется продолжительность формования отливок. В отличие от известных методов определения скорости литья (метод гипсовых стержней, метод тигельков [112], метод Барты [146, 147]) применительно к продолжительному литью кварцевой керамики более приемлемой представляется методика, предложенная в работе [71].

Скорость литья по этому методу определяется на одном из двух устройств, показанных на рис. 51. Устройство с двумя полуформами (*а*) целесообразно использовать в случае исследования литья без существенного расслоения твердой фазы; с одной формой (*б*) — как

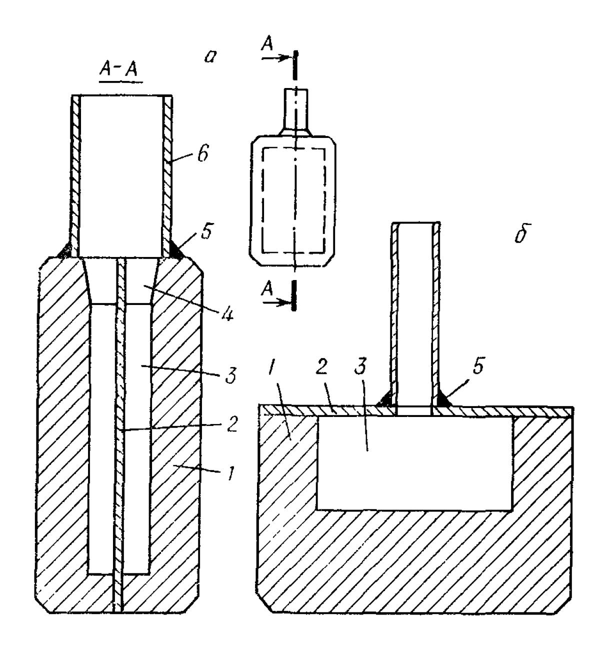


Рис. 51. Схемы устройства для определения характеристик шликерного литья:
а — для литья с вертикальным набором массы; *б* — то же, с горизонтальным; *1* — гипсовые формы; *2* — прокладка; *3* — полость формы; *4* — горловина формы; *5* — пластилин; *6* — стеклянный цилиндр с делениями

с расслоением, так и без него. С помощью этих устройств возможно также определить коэффициент усадки суспензии при наборе массы, плотность отливки, седиментационную устойчивость суспензий. Для проведения определений исследуемая суспензия заливается в собранные формы до верхнего уровня прибыли, соответствующего нулевой отметке. В процессе набора массы, сопровождающегося понижением уровня суспензии в прибыли, по мерному цилиндру фиксируется ее расход ΔV в зависимости от продолжительности процесса до окончания литья образцов. Обработка полученных данных и последовательность операций для определения

различных характеристик осуществляется, как приведено ниже.

Первоначально строится кривая кинетики уменьшения объема суспензии при литье ($\Delta V - \tau$), как показано на рис. 52, при литье образца с толщиной 9 мм. По этой кривой производится расчет толщины слоя массы, набранной на гипсовую форму. Эта же кривая эквивалентно описывает коэффициент заполнения формы наб-

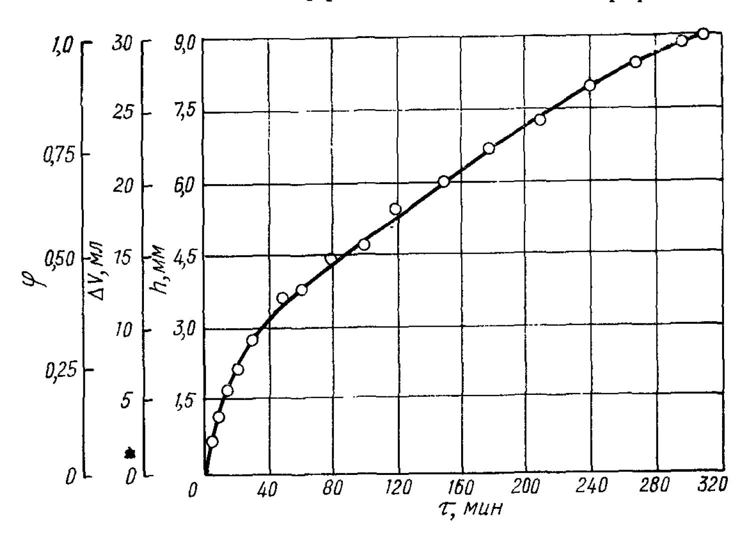


Рис. 52. Зависимость коэффициента заполнения формы набранной массой, расхода суспензии в литниковой прибыли при литье с толщины набранного слоя массы от продолжительности литья

ранной массой φ и толщину набранного слоя массы h. Как следует из рисунка, объем суспензии, необходимый для набора заданной толщины образца в форме (9 мм), составляет 30 мл. Отсюда следует, что расходу суспензии, равному 30 мл, соответствует коэффициент заполнения формы набранной массой $\varphi = 1$ или толщина набранной массы 9 мм.

Является закономерным, что набор массы происходит параллельно рабочей поверхности формы и что расход суспензии в прибыли пропорционален толщине набранной массы. В этом случае следует, что в любой из промежутков времени литья n толщина набранного слоя массы h будет равна:

$$h\ (n) = h_{обр}\ \varphi, \tag{44}$$

где $h_{обр}$ — толщина образца,

а $\varphi = \Delta V (n)/\Delta V_{кон}$, (45)

где $\Delta V_{(n)}$ — расход в прибыли за соответствующий период;

$\Delta V_{кон}$ — общий расход суспензии.

Определение толщины набранного слоя можно производить и не доводя набор массы в формах до полного окончания. При этом порядок опыта должен быть следующим: осуществляется набор массы до определенного расхода суспензии, сливается ее остаток, форма разбирается и подсушивается с отливкой. После этого отливка извлекается и с помощью микрометра измеряется ее средняя толщина, являющаяся в дальнейшем определяющей для расчета кинетики набора массы по формуле (44).

Соответственно изложенному, определение скорости набора массы сводится к построению графической зависимости $\Delta V - \tau$ и дополнительной оси для h, по величине, совпадающей с осью для ΔV. Конечное значение ΔV должно соответствовать конечному значению толщины отливки h. Обе оси должны быть разбиты при этом пропорционально до нулевых значений в исходной точке, как показано на рис. 52.

Расчет толщины слоя набранной массы по данному методу производится из предположения, что отливка имеет равную плотность по толщине. Между тем известно [122], что вследствие тиксотропного структурообразования в ряде случаев плотность отливки по мере ее удаления от гипсовой формы может уменьшаться. Для проверки равноплотности отливок по толщине с использованием среднедисперсной суспензии с $\rho_c = 1{,}90$ г/см^3 проводились следующие опыты. Серию гипсовых форм одновременно заполняли суспензией, которая сливалась затем через определенные промежутки времени от 0,5 до 6,5 ч. Соответствующая толщина отливок при этом находилась в пределах 2,0—11 мм. Все полученные отливки обладали равной плотностью 1,94 г/см^3. Между тем при использовании суспензий большей плотности и при литье более толстостенных отливок может наблюдаться неравноплотность отливок по толщине вследствие структурообразования суспензий при старении.

Указанный метод позволяет определять и коэффициент фильтрации при наборе массы. Известно [148], что

удельное сопротивление осадка является самым существенным фактором, определяющим скорость фильтрования, в связи с чем скорость процесса шликерного литья определяется проницаемостью дисперсионной среды суспензии через слой набранного слоя массы. Коэффициент фильтрации при наборе массы $k_ф$ определяется следующим образом. После заданной продолжительности набора массы суспензия из форм сливается, в литник заливается вода и определяется ее расход во времени. Последняя выражается прямолинейной зависимостью $\Delta V = f(\tau)$, характерной [149] для фильтрации дисперсионной среды, происходящей через уже сформировавшийся осадок (стационарная фильтрация). Коэффициент фильтрации $k_ф$ набранного слоя массы определяется по формуле

$$k_ф = \frac{\Delta V/\Delta \tau}{F} \text{ см}^3/\text{мин}/\text{см}^2, \quad (46)$$

где $\Delta V/\Delta \tau$ — расход воды в литнике за определенный интервал времени, см^3/мин;

F — площадь поверхности отливки или формы, см^2.

По данной методике может быть установлен и исходный коэффициент фильтрации литейной формы (без массы).

Влияние пористости набираемой массы

В общем виде временная зависимость толщины слоя набранной массы h в процессе шликерного литья выражается [150—154] формулой

$$h = k\sqrt{\tau}, \quad (47)$$

где τ — продолжительность литья;

k — коэффициент, зависящий от различных факторов, определяющих скорость литья.

Одним из основных факторов, определяющих скорость литья, является пористость (плотность) набираемой массы. Пористость массы или отливки определяется в свою очередь реологическими свойствами, стабилизацией, коагуляцией суспензии, дисперсностью твердой фазы в ней.

При шликерном литье кварцевой керамики существенное влияние на пористость отливки (и, соответствен-

но, на скорость литья) оказывает степень стабилизации суспензий. На рис. 53 показана кинетика литья на основе суспензий с различной продолжительностью стабилизации. Из рисунка следует, что отмечается существенная разница в скорости литья, если сравнивать нестабилизированную (кривая *2*) и стабилизированную (кривая *4*) суспензии. К примеру, если отливка с $h=6$ мм в первом случае набирается за 45 мин, то во втором — за 152

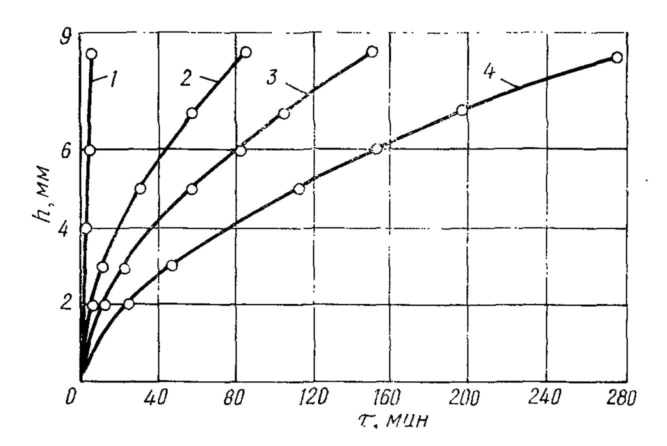


Рис. 53. Кинетика набора массы для среднедисперсной высокоплотной ($\rho_c = 1{,}92$ г/см³) суспензии, кварцевого стекла, полученной одностадийным методом с различной продолжительностью стабилизации:

1 — электрофоретическое формование; *2* — исходная, нестабилизированная; *3*—6,5 ч; *4*—120 ч

мин. Соответствующие значения плотности отливок для этих суспензий равны 1,88 и 1,95 г/см³ (пористость 14,5 и 11,5%). На том же рисунке в качестве сравнения показана и скорость электрофоретического формования из стабилизированной суспензии [81]. Влияние, аналогичное показанному на рис. 53, стабилизация оказывает и на суспензии, полученные методом суспендирования. Однако в данном случае скорость литья в десятки раз больше, что обусловлено большей пористостью отливок.

Отмечается хорошее соответствие между показателями вязкости суспензии, величина которой регулируется продолжительностью и интенсивностью перемешивания и скоростью набора массы. Последнее проиллюстрировано на рис. 54 для суспензии, полученной суспендированием. Указанная зависимость обусловлена следующим.

Меньшая вязкость суспензии при равной ее концентрации обусловливает большую плотность упаковки массы при наборе (меньшую пористость), что в свою очередь замедляет скорость набора массы [81].

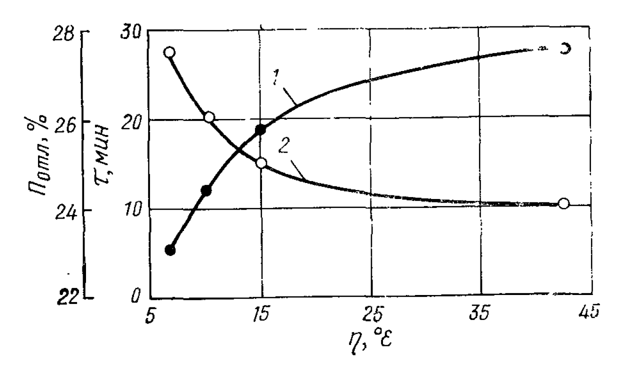


Рис. 54. Зависимость пористости отливок (*1*) и продолжительности литья отливок толщиной 14 мм (*2*) от условной вязкости суспензии кварцевого стекла, полученной суспендированием ($\rho_с$ =1,72 г/см³; до 5 мкм — 20%; >63 мкм — 5,1%)

Существенное влияние на плотность отливки и скорость литья оказывает pH суспензии, что показано на рис. 55. При этом для регулировки pH применялась соляная кислота (при pH ниже 5,3) NH_4OH при pH выше 5,3. Как следует из рисунка, максимальные значения $\rho_{отл}$ и τ соответствуют области pH=4,5÷6. Значительная коагуляция суспензий (в области низких значений pH) приводит к резкому падению $\rho_{отл}$ и росту скорости литья.

Существенное замедление скорости литья наблюдалось при применении вибрации. Последнее обусловлено повышением при этом плотности набираемой массы. Литье из суспензий с добавкой поверхностно активного вещества (триэтаноламина) приводило к росту скорости набора массы и к пропорциональному увеличению пористости набираемой массы.

На рис. 56 дана скорость литья в зависимости от пористости для двух суспензий сравнимой дисперсности, пористость отливок и скорость литья для которых регулировалась стабилизацией (кривая *1*) и pH (кривая *2*). В области указанной пористости отливок скорость набора массы может отличаться в 50 раз. Особенно резкое за-

медление скорости литья наблюдается при пористости отливки ниже 12—13%. Таким образом, все факторы, способствующие повышению плотности отливки в такой же степени уменьшают скорость литья и наоборот.

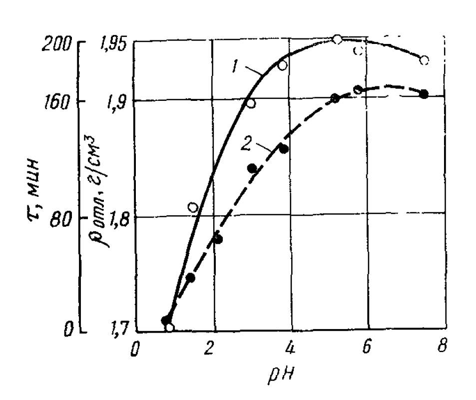


Рис. 55. Зависимость плотности отливки (1) и продолжительности литья образцов с $h = 8{,}5$ мм (2) и pH среднедисперсной суспензии ($\rho_c = 1{,}88$ г/см³)

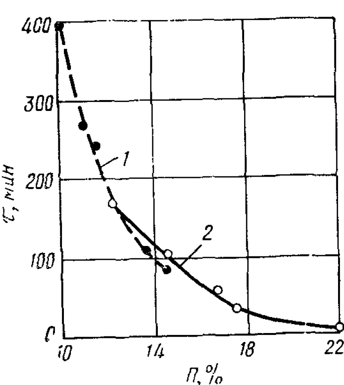


Рис. 56. Зависимость продолжительности литья образцов с $h = 8{,}5$ мм от пористости отливки: 1 — среднедисперсная суспензия; ρ_c — 1,93 г/см³; 2 — то же; ρ_c — 1,88 г/см³

Влияние дисперсности твердой фазы

Скорость литья во многом определяется и дисперсностью твердой фазы в суспензии. Последнее показано на рис. 57 для случая литья из высокоплотных крупно-и тонкодисперсных суспензий (кривые *1*, *4*) и их смесей (кривые *2*, *3*). Указанные суспензии по дисперсности охарактеризованы содержанием в них частиц размером до 5 мкм. Продолжительность формования отливки толщиной 10 мм из токнодисперсной суспензии (кривая *4*) в 2,5 раза больше, чем из крупнодисперсной (кривая *1*). Характерно, что при этом пористость отливок из тонкодисперсной суспензии значительно выше, чем из крупнодисперсной (10,2 и 14% соответственно). Это свидетельствует о том, что в случае существенной разницы в дисперсности твердой фазы последняя может играть большую роль, чем указанная разница в плотности (пористости) набираемой массы.

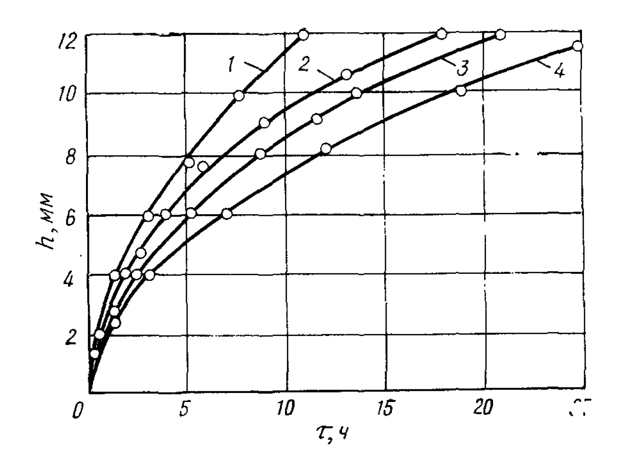


Рис. 57. Скорость набора массы при литье из высокоплотных ($\rho_с$ = 1,90—1,93 г/см³) суспензий кварцевого стекла с различным содержанием частиц до 5 мкм: 1—20 ($П_{отл}$ = 10,2%); 2—43 ($П_{отл}$ = 11,3%); 3—56 ($П_{отл}$ = 12,5%); 4—65 ($П_{отл}$ = 14%)

Влияние характеристики литейных форм

Существенное влияние на скорость литья могут оказывать и характеристики литейных форм. Основными факторами, характеризующими литейную форму, являются: пористость, размер капилляров, влагоемкость. Как известно, всасывающая способность литейных форм зависит от капиллярного давления их пор. Пористость и размер капилляров в случае гипсовых форм регулируются водогипсовым отношением раствора для их изготовления. С увеличением водогипсового отношения увеличивается как общая пористость форм, так и средний размер капилляров. Влагоемкость формы определяется как пористостью, так и соотношением ее толщины к толщине набираемого слоя массы.

В качестве примера влияния характеристики форм на кинетику литья на рис. 58 показана зависимость скорости набора массы из одной исходной суспензии для форм из кварцевой керамики с пористостью 20% (кривая *1*), 10% (кривая *2*) и гипсовых форм с водогипсовым отношением 0,5 при пористости 40% (кривая *3*) и 1,0 при пористости 62% (кривая *4*) Несмотря на значительно меньшую пористость керамических форм ско-

рость литья в них значительно больше, чем при использовании гипсовых. При этом в случае использования гипсовых форм отмечается большая скорость литья в формы меньшей пористости. Например, для случая, показанного на рис. 57, продолжительность литья образцов толщиной 10 мм в порядке увеличения номеров кривых составляет 80, 105, 210, 320 мин (соотношение 1 : 1, 3:2, 6:4,0). Плотность набираемой массы при этом от характеристики литейных форм не зависит.

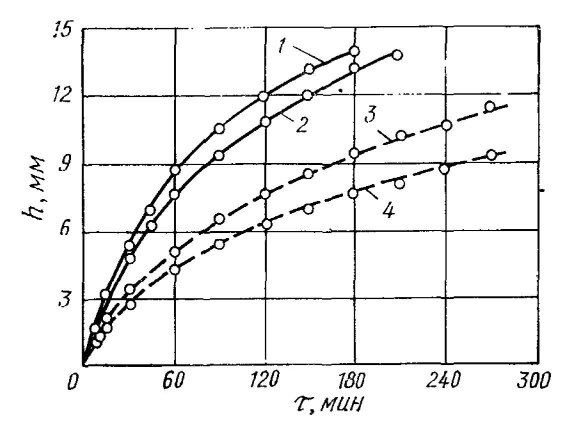


Рис. 58. Скорость набора массы при литье в формы с различными характеристиками:
1 — из кварцевой керамики с пористостью 20%; 2 — то же, пористостью 10%; 3 — гипсовые, водогипсовое отношение 0,5, пористость 40%; 4 — то же, водогипсовое отношение 1, пористость 62% (литье из среднедисперсной суспензии, $\rho_с$ =1,87 г/см³, $П_{отл}$=12%)

Преимуществом керамических форм по сравнению с гипсовыми является значительно большая механическая прочность и соответственно долговечность. В связи с тем что суспензии кварцевого стекла обладают повышенной концентрацией, сравнительно невысокая влагоемкость керамических форм достаточна для поглощения дисперсионной среды в процессе литья.

Согласно существующим представлениям о механизме процесса шликерного литья [155] показанный на рис. 57 характер кинетики литья обусловлен следующим. С увеличением водогипсового отношения увеличивается не только пористость гипсовых форм, но и средний размер капилляров.

В то же время с уменьшением диаметра капилляров возрастает их поглотительная способность. Указывается

[155], например, что в случае образования на гипсовой форме плотной массы с низкой проницаемостью эффективными в форме являются только поры с гидравлическим радиусом до 30Å. Образуемое этими капиллярами давление достигает 230 атм. При уменьшении водогипсового отношения увеличивается доля малых активных капилляров, что и обусловливает большую скорость набора массы в гипсовых формах с меньшей пористостью.

Формы из кварцевой керамики, несмотря на значительно меньшую их пористость, обладают, по всей видимости, большим количеством активных при литье кварцевой керамики капилляров. Средний размер капилляров кварцевой керамики по данным газопроницаемости составляет $1—6 \cdot 10^{-3}$ мкм [69].

Влияние концентрации суспензии и давления

Процесс шликерного литья основывается на принципе отсоса части дисперсионной среды жидкой фазы из литейных суспензий за счет капиллярных сил пористых форм. В процессе литья удельная концентрация дисперсионной среды в исходной суспензии $W_{уд}$ распределяется на остающуюся в отливке $W_{отл}$ адсорбируемой литейной формой $W_{ф}$, т. е.

$$W_{уд} = W_{отл} + W_{ф}. \qquad (48)$$

Величина, соответствующая $W_{отл}$ может показывать вместе с тем и влажность образования отливки. При окончании литья дисперсионной средой заполнены, как правило, все поры в набранной массе. Если пренебречь усадкой при сушке, влажность отливки $W_{отл}$ может быть определена по формуле

$$W_{отл} = \frac{1 - (\rho_{отл}/\rho_{т.\,ф})}{\rho_{отл}} \cdot 100\% = П_{отл}/\rho_{отл}. \qquad (49)$$

При постоянной пористости отливки с увеличением влажности суспензии скорость литья уменьшается, так как при одной и той же скорости отсоса жидкой фазы пористой формой ее количество $W_{ф}$ будет возрастать. В случае же увеличения пористости отливки при одинаковой исходной влажности суспензии скорость литья будет повышаться вследствие изменения баланса дисперсионной среды (увеличение $W_{отл}$) и уменьшение $W_{ф}$.

На рис. 59 показана зависимость скорости литья и объема усадки суспензии при литье от ее плотности. Как

следует из рисунка, в области указанных значений ρ_c скорость литья изменяется вдвое. Наблюдается хорошее соответствие зависимости ΔV и τ от ρ_c, что подтверждает ранее изложенные положения. При дальнейшем концентрировании суспензий (например, введением зернистого заполнителя) скорость литья еще более увеличивается.

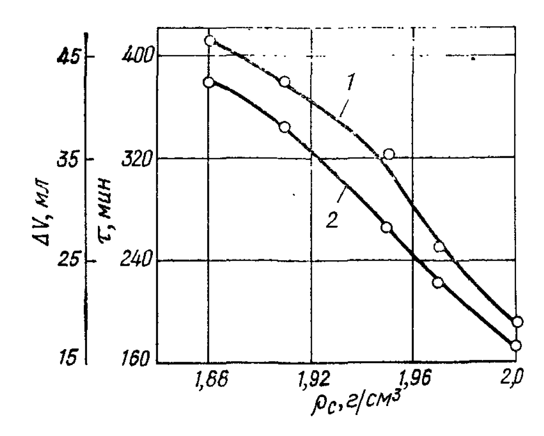


Рис. 59. Зависимость продолжительности литья образцов с толщиной 8,5 мм (*1*) и расхода суспензии в литниковой прибыли при литье (*2*) от плотности суспензии кварцевого стекла

ется. К примеру, на основе зернистых суспензий с ρ_c = =2,03 г/см^3 толщина отливки 8 мм достигается за 15 мин литья [73], несмотря на малую пористость массы (10%).

На рис. 60, по данным [28], показана скорость литья как при атмосферном давлении (кривая *4*), так и при различном значении избыточного давления. В области изученных давлений представляется возможным ускорить литье при h=10 мм более чем в четыре раза.

Исследования влияния температуры суспензии на скорость литья образцов толщиной 14 мм показали, что увеличение температуры с 2 до 25°С увеличивает скорость литья на 80%, а с 2 до 40°С — на 120%. Плотность отливки при этом не изменилась.

Сушка отливок. В отличие от шликерного литья других керамических материалов, при литье кварцевой керамики представляется возможным получить отливки с влажностью 4—8% и очень малой усадкой при сушке (до 0,05%). Благодаря этому процесс сушки высокоплотных отливок протекает быстро даже при комнатных условиях. Например, после 20—50-ч сушки крупногабаритных отливок достигается их влажность, меньшая 1%. С целью интенсификации ее можно проводить и в сушиль-

ных шкафах. При температуре 100—110°С сушка заканчивается за несколько часов.

Приведенные данные относятся к отливкам, полученным из среднедисперсных и крупнодисперсных суспензий. С повышением дисперсности твердой фазы увеличиваются усадки отливок при сушке, что может сопровождаться их растрескиванием, вследствие возникающих существенных напряжений. Существует определенная зависимость между габаритными размерами отливки и максимальной ее усадки при сушке, при которых сохраняется целостность. К примеру для полых отливок с $h=20$ мм и длиной 1000 мм линейная усадка не должна превышать 0,5%. Такой усадке соответствует определенный зерновой состав суспензии.

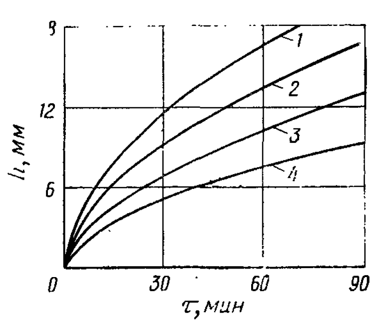


Рис. 60. Скорость набора массы в зависимости от величины приложенного давления:
1 — 4,2 кгс/см²; 2 — 2,8 кгс/см²; 3 — 1,4 кгс/см²; 4 — атмосферное

Плотность шликерных отливок

Уплотнение керамических систем

Основные стадии керамической технологии могут рассматриваться, с одной стороны, как процессы постепенного уплотнения дисперсных материалов из порошкообразного состояния в компактное тело и, с другой стороны, как процессы, изменяющие виды контактов в пространственных дисперсных структурах. Каждый из этих процессов (подготовка массы с определенным зерновым составом, формование, сушка, обжиг) опеределенным образом способствует получению готового материала с требуемой степенью плотности (пористости) за счет качественно различных механизмов уплотнения. Доля уменьшения пористости системы на каждой из стадий технологического процесса может быть различной и определяется рядом факторов: методом формования, видом исходного материала, требуемой конечной плотностью материала и пр.

Целесообразно ввести понятие показателя степени объемного заполнения керамической системы твердой фазой (φ), под которым принимается отношение объема твердой фазы $V_{ф.т}$ к объему керамической системы $V_{к\cdot с}$, т. е.

$$\varphi = V_{т.\,ф}/V_{к.\,с}. \qquad (50)$$

Под показателем φ для порошков принимается $k_{уп}$, для суспензий C_v, для отливок и обожженного материала $\rho_{отн}$.

На рис. 61 в общем виде представлена зависимость показателя φ на различных технологических стадиях для случая формования кварцевой керамики шликерным литьем. Коэффициент упаковки исходных порошков или

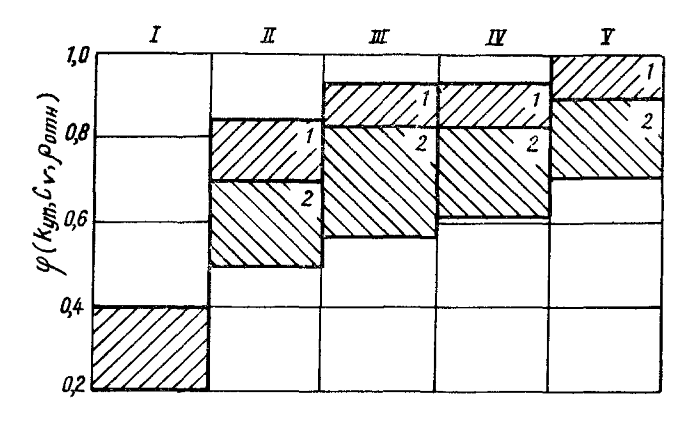


Рис. 61. Обобщенная схема уплотнения керамических систем на различных стадиях технологии в случае формования кварцевой керамики шликерным литьем:

1 — для суспензий, полученных методами одностадийным или предельного насыщения со стабилизацией; *2* — для суспензий, полученных другими методами: *I* — порошки; *II* — суспензии; *III* — литье; *IV* — сушка, *V* — спекание

кускового стекла, применяемых для шликерного литья, как правило, находится в пределах 0,2—0,4. Объемная концентрация твердой фазы в суспензии, как и относительная плотность полуфабриката при литье и сушке имеют большие различия в зависимости от метода получения суспензии и технологических параметров процесса. Как следует из рисунка, в случае применения стабилизированных суспензий, полученных методами одностадийным или предельного насыщения (область *1*), уже на

стадии суспензии могут быть достигнуты показатели φ в пределах 0,70—0,85, а при литье этот показатель увеличивается до 0,83—0,93. В то же время аналогичные показатели для суспензий, полученных другими методами (область *2*), значительно ниже.

Для большинства керамических материалов большая доля уплотнения системы обычно относится к процессу спекания. К примеру, усадка при спекании, необходимая для получения плотноспеченного материала, составляет обычно до 30—50% (объемн.). При получении же кварцевой керамики представляется возможным перенести основную долю уплотнения на стадии получения суспензий и литья. Это имеет исключительное значение, особенно при получении плотноспеченных или крупногабаритных изделий. Для сокращения усадок и деформации изделий в процессе их спекания стремятся получить максимально плотный полуфабрикат на стадии формования. В случае кварцевой керамики повышенная плотность отливки благоприятствует получению высокоплотного материала и повышению прочности.

Влияние концентрации суспензии

В общем виде плотность шликерной отливки выражается как сумма удельной концентрации твердой фазы в суспензии Q_0 и дополнительной удельной концентрации ΔQ, перешедшей в объем отливки за счет усадки суспензии, т. е.

$$\rho_{отл} = Q_0 + \Delta Q. \qquad (51)$$

Величина ΔQ косвенно выражается коэффициентом усадки суспензии при наборе ($k_{ус}$). Последний в случае литья по наливному методу определяется из соотношения

$$k_{ус} = V_{пр}/V_{отл}, \qquad (52)$$

где $V_{пр}$ — расход суспензии в литейной прибыли;
$V_{отл}$ — объем отливки.

В общем виде для случаев как наливного, так и сливного метода литья $k_{ус}$ может быть представлен по формуле

$$k_{ус} = (\rho_{отл} - Q_0)/Q_0. \qquad (53)$$

Величина $k_{ус}$ эквивалентно описывает также и объем дисперсионной среды, поглощенной формой при

литье, или коэффициент повышения φ при переходе системы от состояния суспензии к отливке.

На рис. 62 приведена номограмма, связывающая плотность отливки кварцевой керамики с плотностью суспензии и ее $k_{ус}$. Зависимость $\rho_{отл}$ от $k_{ус}$ и $\rho_с$, приведенная на номограмме, описывается формулой

$$\rho_{отл} = Q_0 + (Q_0 k_{ус}) \text{ г/см}^3. \quad (54)$$

В случае высокоплотных отливок кварцевой керамики, обладающих пониженной дисперсностью и усадкой в пределах до 0,1%, достаточно точные значения плотности отливки могут быть получены без поправки на усадку при сушке, что и сделано на номограмме.

Получаемые по формуле (54) расчетные значения $\rho_{отл}$ являются усредненными показателями плотности для всего объема отливки и оказались равными или близкими (±0; 0,1 г/см^3) к средним значениям $\rho_{отл}$, определенным по методу гидростатического взвешивания [112]. Для определения $k_{ус}$ предназначено устройство, показанное на рис. 51. Как следует из номограммы (см. рис. 62), величина $k_{ус}$ с увеличением $\rho_с$ при равной плотности отливки прямолинейно уменьшается. Было показано [71], что при увеличении $\rho_с$ с 1,75 до 1,99 г/см^3 $k_{ус}$ уменьшается с 0,37 до 0,09. Однако в ряде случаев плотность отливки существенным образом зависит от плотности исходной суспензии. В этом случае зависимость $k_{ус}$—$\rho_с$ не является прямой.

На рис. 63 показана зависимость $\rho_{отл}$ от $\rho_с$ для суспензий с различной дисперсностью. Различные значения $\rho_с$ достигались при этом разжижением исходных суспензий предельной плотности. Если для крупнодисперсной суспензии наблюдается существенное падение плотности отливки при $\rho_с$ ниже 1,90 г/см^3, то для среднедисперсной и тонкодисперсной такой зависимости не наблюдается. Плотность отливок, полученных из крупнодисперсной суспензии с плотностью от 1,90 до 1,99 г/см^3, практически постоянна и равна 1,98—1,99 г/см^3 (пористость 9,5—10%), при понижении $\rho_с$ до 1,80 г/см^3 пористость отливок повышается до 13%, при 1,70 г/см^3 — до 16%.

Плотность отливок, полученных из среднедисперсной суспензии, с уменьшением ее $\rho_с$ понижается незначительно и только после значений ниже 1,67 г/см^3. Плотность же отливок, полученных из тонкодисперсной суспензии, при плотности последней в пределах от 1,63 до 1,87 г/см^3

не изменялась и составила 1,83 г/см³ (пористость 17%). Отмеченное различие между крупнодисперсной суспензией, с одной стороны, средне- и тонкодисперсной, с другой, обусловлено, видимо, следующим. В связи с тем что осаждаемость дисперсной фазы в суспензии резко воз-

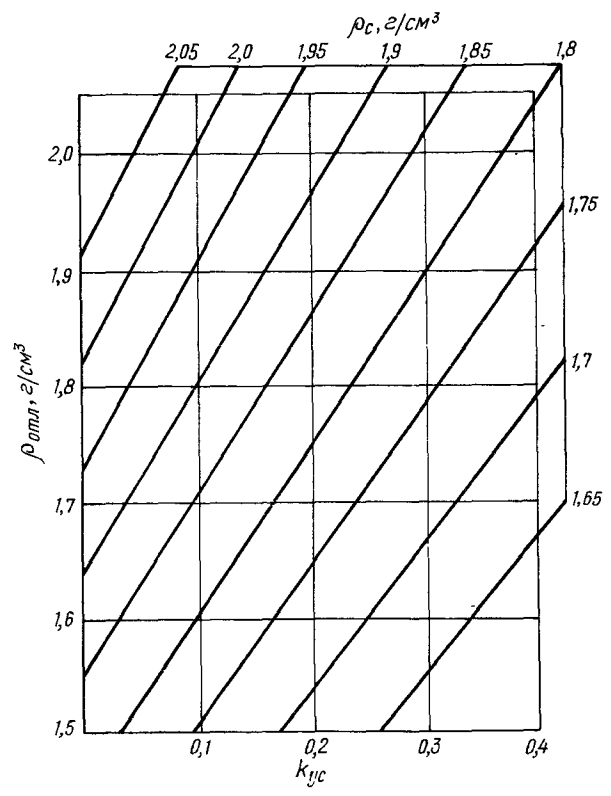


Рис. 62. Номограмма для определения плотности шликерных отливок из кварцевого стекла по коэффициенту усадки суспензии при наборе массы и ее плотности

растает с уменьшением ее плотности и вязкости, малоплотная крупнодисперсная суспензия в процессе набора массы существенно расслаивается. Вследствие этого в элементарном объеме отливки нарушается оптимальное соотношение фракций различного размера, что и является причиной повышения их пористости. Тонкодисперсная же суспензия, являясь в меньшей степени полидисперс-

ной и не содержащая крупных фракций, даже в случае малой плотности дает относительно равномерное распределение зерен и, как следствие, одинаковую плотность отливок.

Приведенное объяснение, видимо, справедливо также и для других керамических суспензий. Так, например,

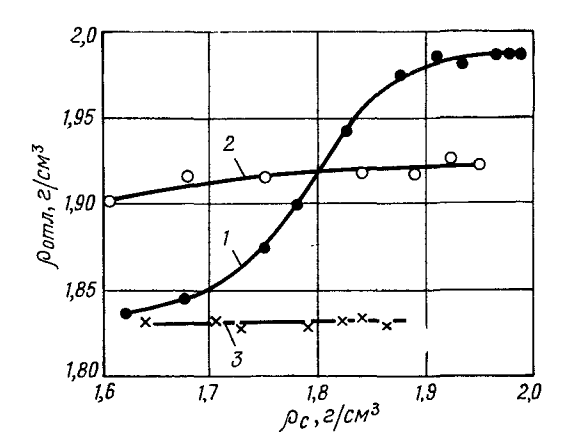


Рис. 63. Зависимость плотности отливки от плотности суспензий кварцевого стекла:
1 — крупнодисперсная; 2 — среднедисперсная; 3 — тонкодисперсная

известно [114], что для суспензий ZrO_2, несмотря на изменения их влажности от 20 до 40%, плотность отливки остается постоянной (3,37—3,38 г/см³). При этом использовалась тонкодисперсная суспензия с $d_{ср}$=1,52 мкм.

Влияние дисперсности зернового распределения и зернистого наполнителя

Основным фактором повышения плотности керамического полуфабриката обычно является подбор оптимального зернового состава. Последний предполагает наличие в массе определенного содержания зерен различных размеров. Однако применительно к процессу шликерного литья возможности в данном отношении являются значительно меньшими, чем, например, при прессовании [100]. Обусловлено это тем, что при наличии крупной фракции, являющейся необходимой для достижения плотной упаковки, суспензии могут проявлять повышен-

ную осаждаемость (например, при литье окисной керамики и поэтому стремятся к тому, чтобы размер частиц в суспензиях находился в пределах 0—10 мкм [122].

Таким образом, применительно к процессу литья вопрос в выборе оптимального, с точки зрения плотной упаковки твердой фазы, зернового состава должен решаться комплексно с повышением седиментационной устойчивости суспензий. Насколько нам известно, в такой постановке данный вопрос вплоть до появления работ [61, 73] специально не рассматривался. Керамические суспензии, как правило, характеризуются относительно низкой концентрацией и сравнительно высокой пористостью получаемого из них полуфабриката [113—117].

Применительно к шликерному литью кварцевой керамики ставилась задача достижений высокой плотности отливки за счет комплексного регулирования характеристик суспензий и процесса литья [61, 73]. При этом установлено, что основными факторами, определяющими коэффициент упаковки твердой фазы, являются: дисперсность и зерновое распределение, реологические свойства, концентрация и способ подготовки суспензии, степень стабилизации. Дополнительным резервом повышения $K_{уп}$ является применение при литье вибрации.

Исследования плотности отливок были проведены на трех различных по дисперсности стабилизированных су-

Таблица 7. **Характеристика суспензий и отливок из различных керамических материалов**

Материал	$d_{ср}$, мкм	d_{max}, мкм	$k_п \frac{k_{80}}{k_{20}}$	$C_{тв}$	$П_{отл}$, %	Литература
Al_2O_3	0,9—1,1	6—8	—	0,37	25—30	[113]
ZrO_2	1,52	—	—	0,20— —0,40	31	[114]
TiC	6,1	—	—	0,31	40	[115]
ZrC	3,9	—	—	0,32	44,5	[115]
ZrBr	—	—	—	0,30	45—50	[116]
Mo	3,66	34	—	0,37	43—45	[117]
SiO_2 (крист.)	40% до 2 мкм	40	—	0,47	30	[19]
SiO_2 (кв. ст.)	—	—	—	0,50	30	[20]
SiO_2 (кв. ст.)	40% до 1 мкм	40	—	0,58	30	[38]
SiO_2 (кв. ст.)	3,1	60	1	0,68	18	[42]
SiO_2 (кв. ст.)$^{-1}$	1,7	15	7,15	0,74	17	[73]
SiO_2 (кв. ст.)$^{-2}$	3,2	63	10	0,78	13	[73]
SiO_2 (кв. ст.)$^{-3}$	5,4	200	14,3	0,82	10	[73]

спензиях. Основные характеристики дисперсности ($d_{ср}$, d_{max}, показатель полидисперсности $k_п$ [62]) и пористость отливки приведены в табл. 7. При этом тонкодисперсная суспензия (1) была получена одностадийным способом, среднедисперсная (2) и крупнодисперсная (3) — одностадийным с предельным насыщением. Для сравнения в табл. 7 представлены аналогичные литературные данные и для некоторых других керамических суспензий.

Как следует из данных табл. 7, самые высокие показатели C_v суспензии и низкая пористость получены для суспензий кварцевого стекла. Меньшая пористость отливок кварцевой керамики, по [73], в сравнении с данными других работ, по [20, 42], обусловлена в основном отличной технологией получения суспензий. Как следует из табл. 7 по данным работы [73], с ростом дисперсности твердой фазы суспензии ее полидисперсность $k_п$ уменьшается, а пористость возрастает. Обусловлено это несколькими факторами. Прежде всего с ростом дисперсности твердой фазы растет количество связанной воды, что влияет и на степень упаковки. Кроме того, указанная закономерность хорошо объяснима и понятием «эффективного» объема частицы [122]. Чем меньше диаметр частиц, тем больше отношение эффективного объема к объему частицы. К примеру, для частиц диаметром 10 и 0,1 мкм это отношение составляет, соответственно 1,012 и 2,74 (если принять силовую оболочку толщиной 200 Å). Этим же объяснимо обычно отмечающееся повышение вязкости суспензий с повышением дисперсности твердой фазы.

Характерный пример влияния дисперсности на $k_{уп}$ можно привести на суспензиях аморфного коллоидно-дисперсного ($d_{ср}$ — 0,01 мкм) синтетического SiO_2 — аэросила. На основе аэросила возможно получить суспензии с C_v не более 0,18 и отливки с $k_{уп}$ в пределах 0,25—0,30 [80].

При подборе оптимальных зерновых составов различают два основных принципа подбора укладок, направленных на максимальное снижение их пустотности: непрерывные укладки, основанные на непрерывном заполнении объема зернами всех размеров от некоторой верхней границы до размера, близкого к нулю, и прерывные укладки, у которых между зернами определенных заданных фракций зерна промежуточных размеров отсутствуют [100]. Первый принцип подбора зернового сос-

тава в процессе шликерного литья является доминирующим. Выбранные укладки характеризуют и по относительному зерновому распределению. Последнее показывает процентное соотношение различных групп фракций по отношению к максимальному размеру.

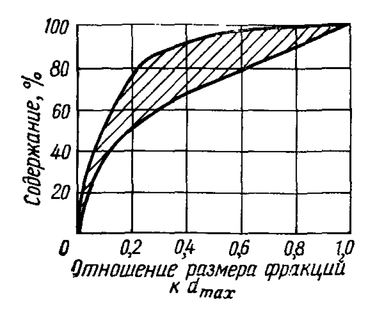


Рис. 64. Область относительного зернового распределения суспензий кварцевого стекла для получения высокоплотных отливок

На рис. 64 показана область относительного зернового распределения составов, позволяющих получать высокоплотные отливки кварцевой керамики с пористостью 10—13% при обычном литье и 8—11% с применением вибрации [61]. Оптимальная область зерновых составов находится в широких пределах отношений различных фракций. Она близка к расчетной по известной формуле Андреазена [106]

$$P = 100\,(x/d_{max})^m, \tag{55}$$

где P — масса фракции частиц, в процентах от общего количества;
x — максимальный размер частиц этой фракции;
d_{max} — максимальный размер частиц смеси.

Для достижения меньших показателей пористости отливки, с одной стороны, и разработки формования особо крупногабаритных и толстостенных изделий, с другой, изучено также влияние на плотность отливки зернистого наполнителя [73]. В качестве основной, мелкодисперсной, использована суспензия с зерновым составом, показанным на рис. 14 (кривая *2*). В качестве наполнителя были выбраны фракции 0,4—1,0 мм или 1,0—1,2 мм. Зависимость плотности отливки от содержания крупной фракции показана на рис. 65. Показанная на рисунке зависимость до определенного содержания крупной фракции выражается прямой, описываемой уравнением

$$\rho_{отл} = \varphi_з + \left(1 - \frac{\varphi_з}{\rho_{т.ф}}\right)\rho_0, \tag{56}$$

где $\rho_{отл}$ — плотность отливки с зернистым наполнителем;

$\varphi_з$ — удельная концентрация зернистого наполнителя в отливке, г/см³;

$\rho_{отл}$ — плотность отливки, полученной из исходной суспензии (без добавки крупной фракции).

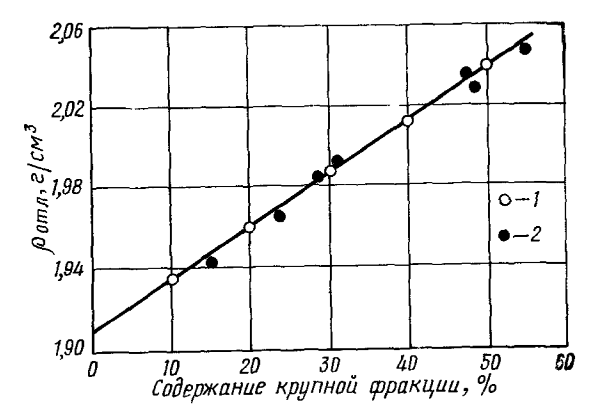


Рис. 65. Зависимость плотности отливки от содержания зернистой (крупной) фракции:
1 — расчетные значения; 2 — экспериментальные значения

Как следует из рис. 65, экспериментальные и расчетные данные $\rho_{отл}$ имеют близкие значения. Прямая зависимость роста $\rho_{отл}$ наблюдается до значений $\varphi_з = 60 \div 65\%$.

Существенное увеличение плотности отливок, полученных методом «вибролитья», отмечалось в работе [38] при введении в суспензию зернистого наполнителя. Если отливки на основе тонкодисперсной суспензии обладали плотностью 1,59 г/см³, то при введении 50% (по массе) фракции 0,25—0,5 мм $\rho_{отл}$ повышалось до 1,65 г/см³, а 0,5—1,0 мм — до 1,68 г/см³.

Анализ вязкости, плотности отливок, коэффициента усадки суспензии при литье [75], усадки отливок при сушке в зависимости от содержания зернистого наполнителя в суспензии показал, что объемное содержание его не должно превышать 0,35—0,45. При таких значениях коэффициент упаковки зернистого наполнителя в сухой отливке составляет 0,45—0,50, а пористость отливки 6,5—8%. Дальнейшее повышение концентрации зернистой составляющей связано с появлением раковин и неоднородностей в отливках. Последние обусловлены малой подвижностью системы, недостаточным объемом

суспензии для заполнения пространства между введенными зернами.

С целью дополнительного повышения коэффициента упаковки частиц в отливке было предложено [61] и изучено формование способом шликерной пропитки зернистого каркаса. Сущность этого способа заключается в следующем. Крупная монофракция (смесь крупных фракций) засыпается в пористую форму и подвергается утряске, после этого заливается тонкодисперсной суспензией, которая «пропитывает» зернистый «каркас» и набирается в его порах аналогично тому, как это имеет место при шликерном литье. Характерно, что масса, набираемая в поровом объеме зернистой засыпки, обладает при этом плотностью, равной или близкой к плотности шликерных отливок, полученных из той же суспензии обычным способом. При этом продолжительность набора массы сокращается в два — три раза.

Таким образом, за счет шликерной пропитки зернистого каркаса после окончания набора связующей массы может быть получен высокоплотный полуфабрикат вследствие того, что содержание в нем зернистого наполнителя может быть повышено по сравнению с обычным литьем из зернистых масс. Пористость полуфабриката, полученного литьем из зернистого каркаса, для случая большого разрыва в зерновом составе может быть определена по формуле

$$П_{п.ф.} = П_0 \, (1 - \varphi), \tag{57}$$

где $П_{п.ф}$ — пористость полуфабриката;

$П_0$ — пористость связующей массы, набранной из суспензии;

φ — коэффициент упаковки зернистого каркаса.

На рис. 66 приведена взаимосвязь между этими тремя величинами. Видно, что плотность полуфабриката может быть повышена тремя путями: одновременным увеличением плотности упаковки зернистого каркаса φ и понижением пористости набранной пропитывающей массы $П_0$, повышением значения $П_0$ при постоянном φ, повышением значения φ при постоянном $П_0$.

В работе [61] при получении образцов по методу шликерной пропитки зернистого каркаса использовали составы как с двухфракционным зернистым каркасом (состав 1), так и с монофракционным (состав 2). Зерновой состав суспензии, принятой для пропитки, был показан на рис. 14 (кривая *2*). Состав 1 содержал: 48% (объемн.)

фракции 1,5—2,5 мм, 22% (объемн.) фракции 0,315 0,4 мм, 30% (объемн.) пропитывающей массы; состав 2, соответственно, 60% (объемн.) фракции 1—1,2 мм и 40% (объемн.) пропитывающей массы. Плотность полуфабриката, полученного из второго состава, составила 2,06—2,07 г/см^3 (истинная пористость 6—6,5%), из первого состава 2,10—2,11 г/см^3 (истинная пористость 4—4,5%). Значения плотности могут быть несколько повышены за счет применения вибрации при наборе или более плотной упаковки двухфракционного зернистого каркаса.

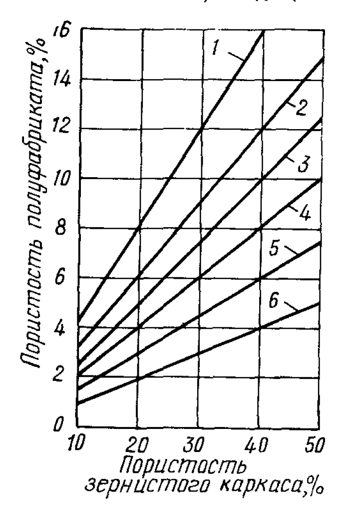


Рис. 66. Зависимость пористости полуфабриката, сформированного способом шликерной пропитки зернистого каркаса, от пористости зернистого каркаса и связующей массы:
1 — 40%; 2 — 30%; 3 — 25%; 4 — 20%; 5 — 15%; 6 — 10%

Создание плотноупакованного зернистого каркаса, обладающего хорошей проницаемостью для суспензии, представляет определенные трудности. Обусловлено это тем, что, с одной стороны, необходим широкий разрыв в размере зернистых фракций с целью их плотной упаковки ($d_{max}/d_{min} \geqslant 10$), а с другой, необходимо, чтобы минимальная в зернистом каркасе фракция была значительно крупнее, чем максимальный размер фракции в суспензии. Для установления последнего соотношения различные классы монофракций пропитывались тонкозернистой суспензией с $d_{max}=20$ мкм. На основе этих опытов было установлено, что минимальный размер зерен зернистого каркаса должен быть не менее чем в девять раз больше максимального размера зерен в суспензии. Другие факторы, определяющие возможность и кинетику пропитки, — вязкость, реологические свойства суспензии, высота и форма зернистого каркаса.

Влияние стабилизации и коагуляции

В процессе литья плотность упаковки твердой фазы определяется не только зерновым составом, но в большой степени технологическими и реологическими свой-

ствами суспензий. Варьируя последние, при одном и том же зерновом составе можно изменять плотность отливки в больших пределах. Так, например, для крупнодисперсных суспензий с плотностью 1,89—1,91 г/см³ пористость отливки, полученной из суспензии непосредственно после ее помола, составляет 14—16% после стабилизации 10—12%, с применением вибрации 8,0—10%, а после коагуляции 18—22%.

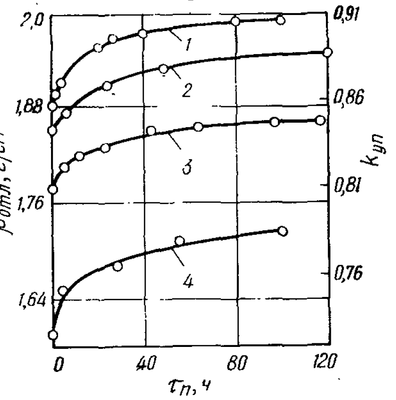


Рис. 67. Влияние стабилизации на плотность отливки для суспензий кварцевого стекла, полученных способами:

1 — одностадийным, среднедисперсная суспензия с $\rho_с$ — 1,92 г/см³; *2* — то же, $\rho_с$ — 1,87 г/см³; *3* — суспендированием, порошок с S_2 = 14000 см²/г; $\sigma_с$ — 1,86 г/см³; *4* — то же, S — 9000 см²/г; $\rho_с$ — 1,76 г/см³

Процесс стабилизации суспензий кварцевого стекла оказывает аналогичное воздействие на показатели $\rho_{отл}$ в независимости от методов их получения. Как показано на рис. 67, плотность отливки увеличивается подобным образом как для суспензий, полученных одностадийным методом (кривые *1*, *2*), так и суспендированием (кривые *3*, *4*). При этом показатели $\rho_{отл}$ имеют большее значение для суспензий большей плотности. Плотность отливок из суспензий, полученных двустадийным методом и предельным насыщением, в процессе стабилизации повышается подобно показанному на рис. 67.

Коагуляция стабилизированных суспензий, например добавкой кислоты, приводит к понижению $k_{уп}$, твердой фазы. Причем характер уменьшения $k_{уп}$ по мере коагуляции (понижения pH) подобен как для суспензий, полученных суспендированием, так и одностадийным методом (см. рис. 40). Опыты по регулированию pH в щелочной области показали, что при использовании NH_4OH $k_{уп}$ отливки практически не изменяется по сравнению с исходным (при pH=5÷6,5).

Существует определенная взаимосвязь между реологическим характером поведения исходной суспензии и $\rho_{отл}$. Все факторы, способствующие образованию тиксотропной структуры суспензии (повышение дисперсности,

коагуляции), приводят к понижению плотности отливок. Закономерно, что предельное уплотнение мелких частиц осуществляется при ослаблении или разрушении структурных связей между ними, вызванных молекулярными силами [156]. Такое предельное разрушение всех связей обнаруживается по достижению наибольшей подвижности структурированных систем. К примеру, суспензия с тиксотропным характером поведения при применении вибрации позволяет получать большие значения $\rho_{отл}$. Значительное уменьшение дилатансии суспензий или полный их переход в ньютоновский тип, достигаемый стабилизацией, также сопровождается повышением плотности отливок. В то же время вибрирование при литье дилатантных суспензий может привести к уменьшению плотности отливок.

Равноплотность отливок

Существенное влияние на качество конечного материала может оказывать равноплотность отливок. Неравномерное распределение плотности в отливке может приводить, особенно при плотном их последующем спекании, к возникновению значительных напряжений и деформаций. Неравноплотность отливок $\Delta\rho$ выражается разницей в максимальном и минимальном значении $\rho_{отл}$.

Основной причиной неравноплотности отливок является расслоение твердой фазы в процессе литья. Последнее показано на рис. 68, где приведена зависимость содержания крупной фракции ($\geqslant$ 100 мкм) и плотности (пористости) по высоте отливок, полученных из различных по дисперсности суспензий. Отливка, полученная из среднедисперсной суспензии (являющейся полностью седиментационно устойчивой), отличается практически равномерным зерновым составом и плотностью. В то же время отливка, полученная из крупнодисперсной расслаивающейся суспензии, отличается существенной разницей как по зерновому составу, так и по плотности. Последнее обусловлено седиментацией крупных фракций при продолжительном (порядка 24 ч) литье. Повышение $\rho_{отл}$ в нижней части отливки хорошо объяснимо формулой [65], показывающей зависимость роста $\rho_{отл}$ от содержания крупнодисперсной фракции.

Расслоение твердой фазы может являться и причиной неравноплотности отливок по толщине. Последняя мо-

жет быть вызвана и структурированием суспензий [122] в случае продолжительного процесса литья (при литье толстостенных изделий).

Равноплотность отливок может достигаться следующими перечисленными мерами: повышением седимента-

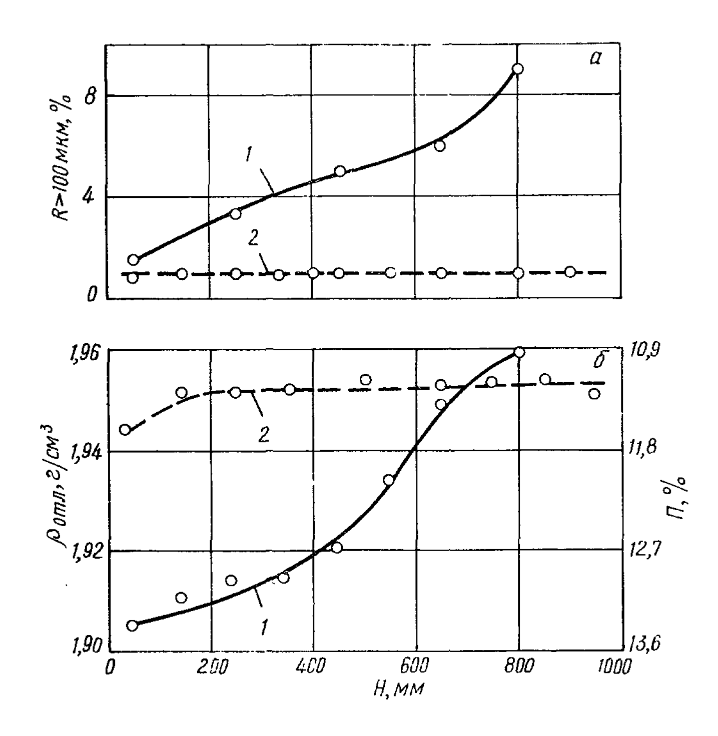


Рис. 68. Зависимость содержания крупной (>100 мкм) фракции (*а*) и плотности (пористости) отливок (*б*) от высоты крупногабаритной цилиндрической шликерной отливки (высота 800, 1000 мм, толщина 25 мм) для суспензий:

1 — крупнодисперсной, частиц>50 мкм, 19%, $\rho_c=1,91$ г/см³, 1 — крупнодисперсной, частиц > 50 мкм. 19%, $\rho_c=1,91$ г/см³. Литье в вертикальном положении, верх отливки соответствует $H=50$ мм

ционной устойчивости исходных суспензий за счет повышения их плотности или дисперсности, ускорением процесса набора массы, регулировкой реологических свойств суспензий с целью замедления их структурообразования.

Прочностные свойства отливок[1]

Прочность шликерных отливок, особенно крупногабаритных и сложных по форме, во многом определяет их целостность и потери производства при сушке, транспортировке. Прочность отливок из кварцевой керамики определяется степенью стабилизации и дисперсностью исходных суспензий, пористостью и влажностью отливки.

Особенно существенное влияние на прочностные свойства отливок оказывает стабилизация суспензий. Последнее подтверждается данными рис. 69, где показана зависимость $П_{отл}$, $\sigma_{ст}$, $\sigma_{изг}$ отливок от продолжительности перемешивания (стабилизации) суспензий для литья. Прочность отливок при сжатии из стабилизированных суспензий в 2,8, а при изгибе в 2 раза больше, чем из исходных суспензий до стабилизации. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ при этом достигали 70 кгс/см^2, $\sigma_{сж}$ 1000 кгс/см^2, т. е. прочность шликерных отливок из кварцевого стекла достигает прочности лучших сортов строительных огнеупоров [106].

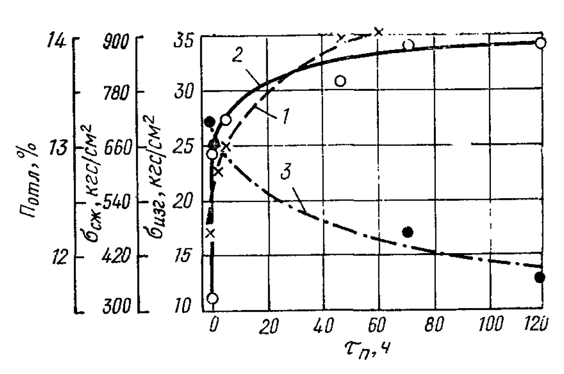
Зависимость средних показателей прочности при изгибе и сжатии от пористости крупнодисперсных отливок показана на рис. 70. При этом пористость отливок в пределах до 20% регулировалась степенью коагуляции pH суспензии, выше 20% — введением водного раствора метилцеллюлозы. С увеличением пористости отливки наблюдается резкое падение их прочности. Например, при увеличении пористости отливки в два раза по сравнению с минимальными значениями показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{ж}$ уменьшаются в пять раз.

Влияние дисперсности на $\sigma_{изг}$ и пористость отливок из стабилизированных суспензий, полученных одностадийным методом, показано на рис. 71. Дисперсность отливок при этом задавалась посредством регулирования объемов смешиваемых крупнодисперсной (*К*) и тонкодисперсной (*Т*) суспензий в расчете на объемное содержание твердой фазы. При этом тонкодисперсная суспензия содержала 65% частиц до 5 мкм при $d_{max}=15$ мкм, а крупнодисперсная — 20% до 5 мкм и 16% частиц с размером более 50 мкм. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ соответствуют отливкам с содержанием фракции $\leqslant 5$ мкм в пределах 40—45%. Отливки из исходной тонкодисперс-

---

[1] Прочностные свойства отливок изучены автором совместно с З. Ф. Трифоновой.

Рис. 69. Зависимость прочности отливок при изгибе (*1*), при сжатии (*2*) и пористости отливки (*3*) от продолжительности стабилизации суспензии непрозрачного кварцевого стекла, полученной одностадийным методом (ρ_c —1,88 г/см³, частиц до 5 мкм — 20%, >50 мкм — 12,4%)



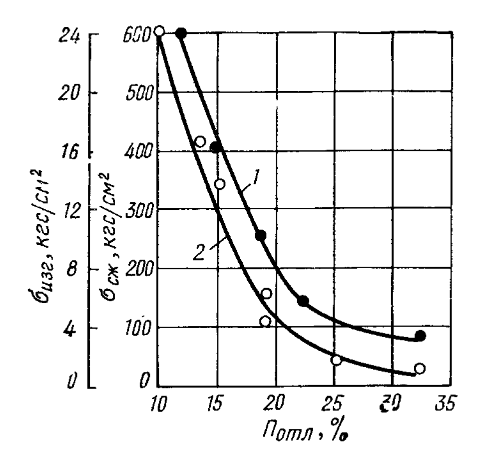
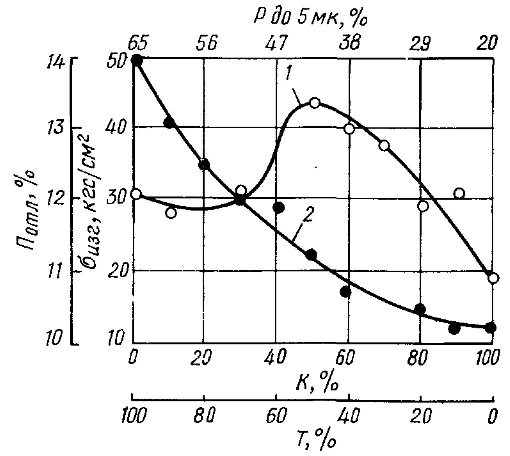


Рис. 70. Зависимость прочности при изгибе (*1*) и прочности при сжатии (*2*) от пористости высушенных отливок

Рис. 71. Зависимость прочности при изгибе (*1*) и пористости отливки (*2*) от соотношения в смеси для их литья тонкозернистой (*Т*) и крупнозернистой (*К*) суспензии и содержания частиц до 5 мкм



ной суспензии имеют показатели $\sigma_{изг}$ в 1,5 раза больше, чем из исходной тонкодисперсной, хотя показатели их $П_{отл}$ составляют 14 и 10,2% соответственно. Последнее свидетельствует о том, что в случае отливок с существенной разницей в дисперсности их пористость не играет такой определяющей роли, которая была показана на рис. 70.

Высокие прочностные показатели отливок кварцевой керамики обусловлены наличием кремнекислоты, обладающей отличными связующими свойствами. Анализ прочности показал, что у отливок из крупнодисперсных суспензий разброс значений прочности незначителен

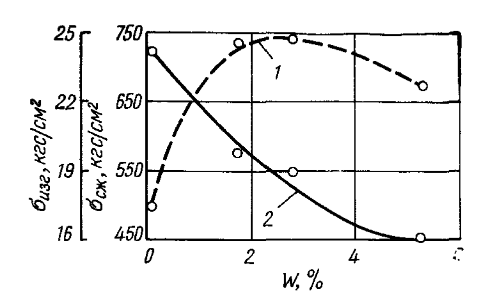


Рис. 72. Зависимость прочности при изгибе (1) и прочности при сжатии (2) от влажности крупнодисперсных шликерных отливок ($П_{отл}$ — 13%)

(10—20% от среднего значения), а у отливок из тонкодисперсных он повышается до 30—40%. Это может свидетельствовать о структурных дефектах, которые приводят в ряде случаев к разрушению отливок.

Существенное влияние на прочность отливок может оказывать их влажность. Причем, как следует из рис. 72, зависимость показателей $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ от влажности различная. Если прочность при сжатии по мере уменьшения W постепенно возрастает (прирост 70%), то максимальные показатели $\sigma_{изг}$ соответствуют влажности 2—3%. Показатели $\sigma_{изг}$ отливок в высушенном состоянии на 35% меньше по сравнению с таковыми для отливок с исходной влажностью. Указанная особенность обусловлена по всей видимости тем, что влажные отливки обладают некоторой пластичностью, оказывающей влияние на рост $\sigma_{изг}$.

Показатели соотношения $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ для отливок могут колебаться в широких пределах (от 5 до 35). При этом отмечается следующая закономерность — чем выше прочностные свойства отливки, тем выше и показатели $\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Прессование

Формование кварцевой керамики методом прессования осуществлялось в целом ряде работ [6, 19, 37, 38, 157] и наиболее детально освещено в работе [38]. Для прессования использовали порошки непрозрачного кварцевого стекла, полученные вибропомолом и обладавшие удельной поверхностью от 3000 до 10000 см²/г. Прессование осуществляли при влажности 8% и добавлении 0,2% мочевино-формальдегидной смолы. Зависимость плотности и кажущейся пористости как прессовок, так и

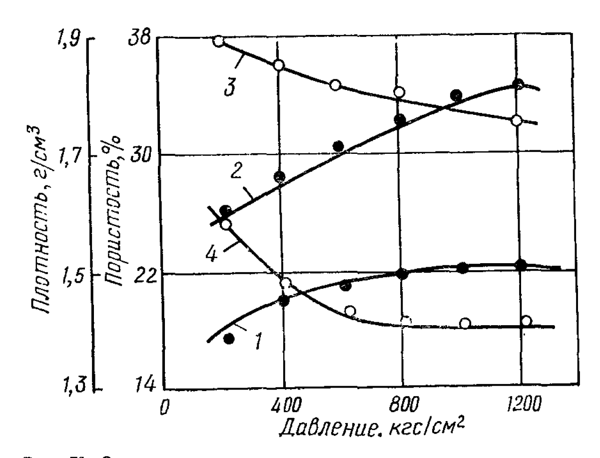


Рис. 73. Зависимость от давления прессования:
1 — плотности прессовок; 2 — плотности обожженных образцов; 3 — пористости прессовок; 4 — пористости обожженных образцов

обожженного материала от давления прессования показана на рис. 73. Оптимальным является давление 800—1000 кгс/см².

В работе [157] при прессовании образцов кварцевой керамики на основе зернистых масс в качестве связки применяли смолу Ф-9.

С целью получения крупногабаритных изделий изучено прессование на основе масс зернистого строения [38]. Известно [100], что такие массы отличаются хорошей прессуемостью (не чувствительны к перепрессовке), пониженной усадкой и высокой термостойкостью. При ис-

следовании масс зернистого строения варьировали следующие технологические факторы:

1. Отношение содержания тонкодисперсного компонента к общему содержанию крупных зернистых фракций. Общее содержание зернистых фракций изменяли в пределах 50—70%.

2. Размер зерна крупных фракций. Нижняя граница размеров зерна составляла во всех случаях 0,5 мм, верхнюю изменяли в пределах 1—3 мм. Зернистую часть с размерами зерен 0,5—2 мм составляли из смеси фракций 0,5—1,0 и 1,0—2,0 мм, взятых в равных соотношениях. Зернистую часть с размерами 0,5—3,0 мм составляли из равных количеств фракций 0,5—1,0, 1,0—2,0 и 2,0—3,0 мм.

Составы зернистых масс приведены в табл. 8.

Таблица 8. **Составы зернистых масс**

Номер массы	Содержание фракции, %				Влажность, %
	Тонкодисперсная часть, $S = 9800$ см²/г	зернистая часть, *мм*			
		2—3	1—2	0,5—1	
1	30	23	23	24	5,0—5,5
2	30	—	35	35	5,0—5,5
3	30	—	—	70	5,0—5,5
4	40	—	30	30	6
5	50	17	17	16	7
6	50	—	25	25	7
7	50	—	—	50	7

Керамика на основе зернистых масс в процессе спекания оказалась менее склонной к кристаллизации. Данные по свойствам прессовок и образцов, обожженных в пламенной печи при 1250°С (с выдержкой 2 ч), приведены в табл. 9.

Максимальное значение плотности прессовок достигается при наименьшем содержании тонкодисперсной части и при наибольшем размере зерен крупных фракций (масса 1). Различия в плотности прессовок для остальных масс (2—7), в которые введен тонкодисперсный порошок, незначительны, хотя и заметна тенденция к снижению плотности по мере снижения количества и размеров крупных фракций. Значения пористости и объемного веса сравниваемых масс обнаруживают закономерную

связь с усадкой при обжиге. Наибольшие показатели плотности (до 1,86 г/см^3) имеют образцы, содержащие 50% тонкодисперсного порошка. Механическая прочность обожженных образцов закономерно увеличивается при повышении содержания тонкодисперсного порошка и уменьшении предельной величины зерна крупных фракций с 3 до 1 мм.

Таблица 9. **Свойства прессовок и образцов после обжига**

Номер массы	Свойства прессовок		Линейная усадка при обжиге, %	Свойства обожженных образцов		
	плотность, г/см^3	кажущаяся пористость, %		плотность, г/см^3	кажущаяся пористость %	$\sigma_{сж}$, кгс/см^2
1	1,76	18,0	0,8	1,80	18,0	120
2	1,71	20,9	1,7	1,80	18,3	127
3	1,72	20,8	1,3	1,79	19,0	133
4	1,72	21,7	1,8	1,82	17,4	142
5	1,69	22,8	3,0	1,86	15,7	222
6	1,69	23,2	3,1	1,86	15,8	269
7	1,69	23,9	2,7	1,84	17,3	329

В работе [157] прессованием получены образцы кварцевой керамики с пористостью после обжига 20—23% и $\sigma_{сж}=600 \div 800$ кгс/см^2.

В работе [12] при получении кварцевой керамики на основе синтетического кремнезема прессование образцов диаметром 40 мм и высотой 15 мм проводили под давлением 1000 кгс/см^2. В качестве связки применяли гель кремнекислоты. Было установлено, что количество связки необходимой для получения прессовочного порошка существенно зависит от температуры предварительного обжига кремнезема. Наименьшее количество связки (7—10%) требуется для порошков, полученных из сырья, обожженного при 1200—1400°С.

При получении образцов кварцевой керамики на основе кристаллического SiO_2 прессование осуществляли при удельном давлении 1000 кгс/см^2 [19]. Исходные порошки при этом содержали до 70—80% частиц размером до 10 мкм при оптимальной влажности 10%. Характерно, что прочность прессовок закономерно повышалась с увеличением дисперсности порошка. К примеру, при увеличении содержания частиц до 5 мкм с 50 до

72% прочность прессовок при изгибе повышалась с 1,5 до 4,5 кгс/см^2 в свежеотформованном состоянии и с 4,2 8,0 кгс/см^2 в высушенном.

С целью повышения прочности прессовок были изучены добавки к массе раствора этилсиликата следующего состава: этилсиликат — 60%, метиловый спирт 20%, 1%-ная HCl 10%, дистиллированная вода 10%. Вследствие этого прочность прессовок при изгибе была увеличена в несколько раз и составила 23—28 кгс/см^2. Увеличение прочности прессовок обусловлено тем, что под действием воды этилсиликат гидролизуется с выделением геля SiO_2 и связывает частицы порошка между собой. Преимуществом такого вида связки является и то, что выделяющийся при разложении аморфной SiO_2 не увеличивает склонности кварцевой керамики и кристаллизации.

Термопластичное формование

Для формования кварцевой керамики могут быть применены методы горячего литья из термопластичных суспензий и термопластичного прессования с использованием в качестве связки кремнеорганических смол.

Изучение условий горячего литья кварцевой керамики было проведено на порошках кварцевого стекла с удельной поверхностью 8000—10000 см^2/г, полученных сухим помолом[1]. Известно, что наличие даже небольшой влажности порошков существенно увеличивает количество связки, необходимое для получения текущих суспензий [159—161].

Порошок кварцевого стекла на протяжении 2 ч смешивали с олеиновой кислотой, содержание которой варьировалось в пределах 0,2—1,0%, после чего готовили термопластичные суспензии с применением связки на основе парафина и воска [151—161]. Минимальное содержание ее в зависимости от содержания кислоты составляло 12—16%. Было установлено, что термопластичные суспензии обладают определенным пределом текучести, тиксотропным характером течения и характеризуются как бингамоские дисперсные системы. При этом суспензии с содержанием 0,7—1,0% олеиновой кислоты обла-

[1] Исследования проведены автором совместно с Р. Г. Макаренковой.

дают наибольшей текучестью при равном содержании связки.

На рис. 74 показано реологическое поведение термопластичной суспензии кварцевого стекла. Как следует из рис. 74, в области изученных напряжений сдвига ее вяз-

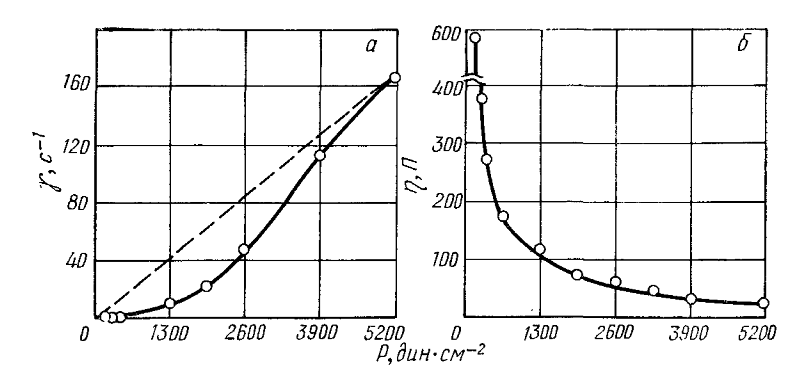


Рис. 74. Зависимость скорости сдвига (*а*) и вязкости (*б*) от напряжения сдвига термопластичной суспензии кварцевого стекла с содержанием связки 15% при температуре 70°С

кость падает в 30 раз. Прочность отливок при изгибе в холодном состоянии находилась в пределах 40—50 кгс/см^2.

Выжигание связки осуществлялось по общепринятым режимам. Пористость полуфабриката после выжигания связки, определяемая ее содержанием, была значительно большей, чем при шликерном литье, и находилась в пределах 27—36%. Спекание осуществлялось при температурах 1250—1300°С. В отличие от высокоплотных шликерных отливок, спекающихся при этих температурах до пористости 2—7%, пористость керамики, полученной термопластичным литьем, составила 10—15%.

В последнее время проведен целый ряд работ [35, 162—163]* по формованию некоторых видов керамики с использованием в качестве связки кремнеорганических смол. Преимуществом такого метода формования является возможность уменьшения усадок при обжиге и высокая прочность отформованного полуфабриката, позволяющая осуществлять механическую обработку до обжига. Согласно данному методу, керамический порошок

* Пат. (США), № 3116157, 1960; № 3549393, 1966.

смешивается с растворенной смолой (с добавкой катализатора), затем полученная смесь подвергается испарению до полутвердого состояния и прессованию в пресс-формах с электрическим подогревом [35]. Указывается [162], что оптимальным при термопластичном прессовании являются параметры: давление 210—350 кгс/см^2, температура 160—190°С. При температуре около 500°С кремнеорганическая смола превращается в аморфный кремнезем.

В работе [35] при получении кварцевой керамики методом термопластичного прессования были использованы две термореактивные кремнеорганические смолы на основе метилбутилового эфира, в качестве катализатора применяли триэтиламин. Смолы в процессе разложения давали выход аморфного кремнезема в пределах 78—80%. Содержание связки варьировали в пределах 10—24%. Отмечается исключительно высокая прочность полуфабриката до обжига ($\sigma_{изг} \approx 200$ кгс/см^2). Температура обжига достигала 1200—1400°С. Пористость образцов после обжига при 600°С (после разложения смолы) составляла 17—22%. В данной работе были отмечены низкие значения прочности обожженных образцов, что связывается с появлением при обжиге кристобалита. Данный метод представляет несомненный интерес и нуждается в более детальном изучении.

Электрофоретическое формование

В работе [81] была изучена возможность электрофоретического формования кварцевой керамики. В качестве исходных при этом были приняты высокоплотные суспензии, позволяющие получать при обычном шликерном литье высокую плотность отливок.

Было установлено (см. рис. 21), что стабилизация суспензий кварцевого стекла посредством механического перемешивания равным образом влияет на плотность полуфабриката, отформованного как обычным шликерным литьем, так и методом электрофореза. При этом значения $\rho_{отл}$ для электрофореза равны или несколько выше (в частности, на первой стадии стабилизации суспензий). Кроме того, если скорость шликерного литья по мере стабилизации суспензий замедляется, то на скорость электрофоретического формования она не влияет (см. рис. 53). Если при шликерном литье с увеличением

толщины отливки скорость литья резко замедляется, то в случае электрофоретического формования она постоянна, что установлено при толщине отливки до 60 мм. За счет этого формовка электрофорезом по сравнению со шликерным литьем ускоряется в 5—10 раз при толщине отливки 5 мм и в 30—60 раз при толщине 25 мм.

Существенное влияние на скорость электрофоретического формования оказывает плотность тока. При ее увеличении с 0,13 до 0,6 мл/см^2 скорость формования повышалась в 5 раз. Плотность суспензии (в пределах 1,70—1,90 г/см^3) существенного влияния на скорость формования не оказывает. Методом электрофореза отформованы крупногабаритные отливки (с высотой 1000 мм и толщиной 30 мм) с равномерными показателями плотности.

Метод электрофореза опробован также при формовании изделий из синтетического SiO_2 [267]. При этом в качестве дисперсионной среды принимался спирт.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

В отличие от кварцевой керамики высокой и средней плотности для ряда областей применения представляет интерес высокопористая теплоизоляционная кварцевая керамика [162, 41]. В большинстве из известных работ по данному вопросу создание пористой структуры достигалось методом пенообразования.

Метод изготовления пористых керамических материалов с применением пенообразователей заключается в предварительной подготовке суспензии и пены, последующем их смешении для получения пеномассы, литье, сушке и спекании [164, 165]. Общий характер показателей степени объемного заполнения керамической системы твердой фазой φ для пенокерамических материалов показан на рис. 75. Показатель φ, составляющий на стадии суспензии 0,30—0,65, в процессе получения пеномассы понижается до 0,05—0,20, а затем повышается до 0,09—0,30 при литье и сушке, 0,10—0,40 при спекании. Как правило, процесс сушки отливок пенокерамических материалов сопровождается объемными усадками 30—50%, а процесс спекания 10—20%.

Основными характеристиками пен и пеномасс являются: кратность и стойкость пены, кратность и плотность пеномассы и ее усадка при сушке. Существенную роль играет и концентрация (влажность) исходной суспензии,

определяющая в основном объемные изменения (усадку) пеномассы при сушке. Объемное содержание твердой фазы в пеномассе $C_{v\,\text{пм}}$ может быть определено по формуле

$$C_{v\,\text{пм}} = C_v/n_{\text{пм}}, \qquad (58)$$

где C_v — объемное содержание твердой фазы в исходной суспензии;

$$n_{\text{пм}} = \rho_c/\rho_{\text{пм}}, \qquad (59)$$

где ρ_c, $\rho_{\text{пм}}$ — соответственно плотность суспензии и пеномассы.

По показателям $C_{v\,\text{пм}}$ и относительной плотности обожженной пенокерамики $\rho_{\text{отн}}$ можно определить объ-

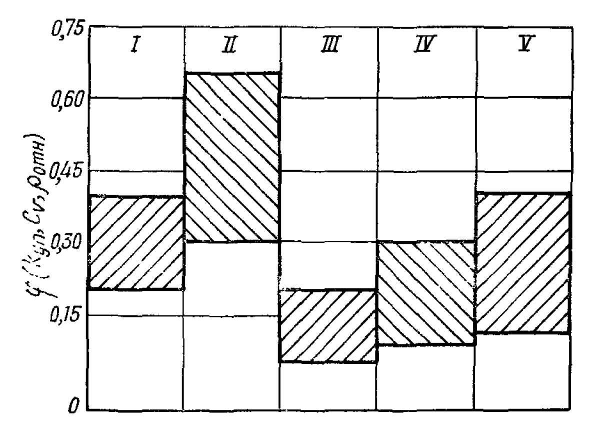


Рис. 75. Обобщенная схема уплотнения керамических систем на различных стадиях технологии при получении пенокерамики:

I — порошки; *II* — суспензии; *III* — пеномассы; *IV* — литье, сушка; *V* — спекание

емную величину общей усадки $У_{\text{общ}}$ (при сушке и обжиге) по формуле:

$$У_{\text{общ}} = (\rho_{\text{отн}} - C_v) \cdot 100\%. \qquad (60)$$

Важной характеристикой пенокерамических отливок является плотность упаковки твердой фазы в материале каркаса, определяющая величину усадки, необходимую для полного спекания [164, 165].

Первые сведения о получении кварцевой пенокерамики были опубликованы в работе [16]. В дальнейшем

был опубликован ряд работ по получению пористой кварцевой керамики как пенным способом [25, 41], так и другими [32, 164]. В работе [41] кварцевую пенокерамику получали с применением клееканифольной эмульсии. Суспензии при этом были приготовлены различными способами из порошков сухого вибропомола или полученных мокрым помолом в гуммированных и стальных шаровых мельницах. Лучшие результаты при этом были получены из суспензий, полученных мокрым помолом. Оптимальное значение pH (3—4) достигалось в процессе кислотной отмывки от намола железа и исследующей серии декантаций. Свойства пеномассы, высушенных и обожженных образцов, представлены в табл. 10.

Таблица 10. **Свойства пеномассы и пенокерамики**

Количество пены на 100 г, см³	Влажность суспензии, %	$\rho_{пм}$, г/см³	Воздушная усадка, % (объемн.)	$\rho_{отл}$, г/см³	Огневая усадка, % (объемн.)	$\rho_{пк}$, г/см³	$П_и$, %	$\delta_{сж}$, кгс/см²
100	40	1,08	24,4	0,8	12,0	0,91	59	130
100		0,75	29,3	0,58	11,0	0,65	70	60
200		0,54	31,4	0,42	10,5	0,47	78	50
300	45	0,51	30	0,36	14,5	0,42	81	40
400		0,37	33,1	0,29	16,5	0,34	84,5	30

Для получения пенокерамики с $\rho_{пк} \leq 0{,}6$ г/см³ необходимая влажность суспензии составила ~40%. Уменьшение влажности суспензии приводило к уничтожению части пены и получению материала с плотностью 0,80 г/см³. Обжиг пенокерамики осуществлялся при 1250°С при скорости подъема температуры 100—150°С в час.

Полученная в работе [41] кварцевая пенокерамика по типу структуры, согласно классификации, предложенной в [164], относится с ячеистой, не имеющей спекшегося каркаса. Керамика с такой структурой обладает пористыми перемычками и сферическими пустотами. Невозможность получения кварцевой пенокерамики со спекшимся каркасом в работе [164] объясняется склонностью материала при спекании к кристобалитизации, что вынуждало заканчивать процесс спекания на начальных стадиях при сравнительно низких усадках.

Одной из причин частичной кристаллизации материала при спекании и невозможность достижения спекшего-

ся каркаса керамики в указанной работе является, видимо, сравнительно низкая плотность упаковки твердой фазы в перемычках. Последнее приводит к необходимости повышения температуры или продолжительности спекания. В этой связи представило интерес изучить возможность применения для получения кварцевой пенокерамики высокоплотных суспензий кварцевого стекла, полученных по методам [51].На перспективность использования таких суспензий указывалось и в работе [164].

При поставке данных исследований[1] предполагали, что, используя высококонцентрированные суспензии, представится возможным получить пеномассы с низкой влажностью, с малыми объемными изменениями при сушке, высокой плотностью упаковки твердой фазы в каркасе и, как следствие, пенокерамику с малыми усадками при спекании. Структура при этом в зависимости от предъявляемых требований, может быть как со спекшимся каркасом (пустотно-спекшаяся), так и не имеющая спекшегося каркаса.

В качестве пенообразователя использовалась клееканифольная эмульсия. Кратность выхода пены $n_п$ составляла, как правило, 20 (плотность пены 0,05 г/см^3). С целью увеличения устойчивости пены изучены добавки метилцеллюлозы и аэросила, вводимые в расчете 0,5 и 1,0% на массу эмульсии. Одним из показателей устойчивости пены $У_п$ является [149] время, за которое высота столба пены убывает в два раза. Из рис. 76, где показана кинетика разрушения пены как исходной, так и с добавками стабилизаторов, следует что $У_п$ повышается в 3,5 раза при добавке 1,0% аэросила и в 4,7 раза — при добавке 1,0% метилцеллюлозы. Указанный эффект достигается за счет существенного увеличения реологических характеристик (предела текучести и структурной вязкости) пены. Как видно из рис. 77, где показана зависимость вязкости от напряжения сдвига как для исходной, так и для пен с добавкой метилцеллюлозы, последняя приводит к резкому росту η. Полная реологическая кривая пены (без добавок) показана на рис. 78. Исходная пена характеризуется как твердообразная дисперсная система с отчетливо выраженным пределом текучести и тиксотропным характером течения.

---

[1] Исследования проведены автором совместно с Р. Г. Макаренковой.

На том же рисунке показано реологическое поведение исходной суспензии кварцевого стекла и пеномассы. Суспензия обладает сравнительно низкой вязкостью и ньютоновским характером течения, а пеномасса существенным пределом текучести (значительно большим, чем у исходной пены) и резко выраженной тиксотропией. Ха-

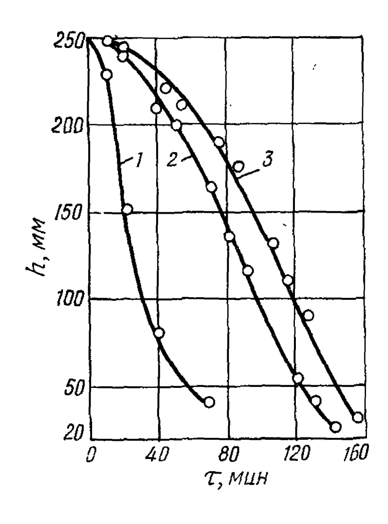


Рис. 76. Кинетика разрушения пены: исходной (1), с добавкой 1% аэросила (2) и с добавкой 1% метилцеллюлозы (3)

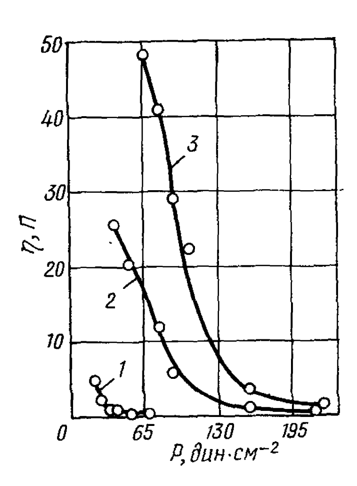


Рис. 77. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для пены: 1 — исходной; 2 — с добавкой 0,5% метилцеллюлозы; 3 — 1% метилцеллюлозы

рактерно, что при определении свойств на ротационном вискозиметре методом обратного приложения нагрузки отмечается гистерезис вязкости, обусловленный частичным разрушением структуры пеномассы. Увеличение прочности (а соответственно и устойчивости) пеномассы по сравнению с исходной пеной обусловлено образованием пространственного коагуляционного каркаса и повышением структурно механических свойств самих жидких прослоек пены в результате их бронирования частицами дисперсной фазы.

При изучении влияния зернового состава исходных суспензий на свойства пеномассы и материала установлено, что крупнодисперсные суспензии приводят к получению неустойчивых (расслаивающихся) пеномасс. Лучшие результаты достигаются на суспензиях со средним

зерновым составом (2—5% частиц>50 мкм 30—35% до 5 мкм). Оптимальными же свойствами обладали пеномассы, полученные из тонкодисперсных суспензий (зерновой состав — кривая *2*, рис. 75), полученных при использовании корундовых мелющих тел.

В отличие от условий получения пеномасс из многих видов керамики, где лучшим считается pH в пределах

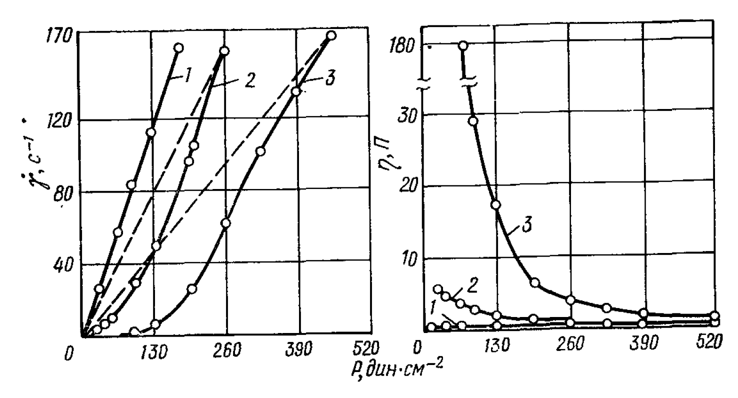


Рис. 78. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига для суспензии кварцевого стекла с плотностью 1,75 г/см^3 (*1*), пены (*2*), пеномассы с плотностью 0,34 г/см^3 (*3*)

2,5—5,0 в данном случае оптимальным оказалось значение pH, равной 1,0—2,0. Для этого суспензия с исходным значением pH, равным 3—4, подкислялась соляной кислотой. Пониженное значение pH в данном случае обусловлено, видимо, повышенной концентрацией суспензий. Так, объемное содержание воды в суспензиях с оптимальными свойствами было в 2,5—3 раза меньшим по сравнению с обычно применяемым [164]. При смешивании суспензии с пеной pH пеномассы повышался до 5—6, что обусловлено щелочностью пенообразователя.

Результаты исследований по влиянию плотности (влажности) двух видов исходных суспензий на основные характеристики пеномасс и пенокерамики показаны на рис. 79, 80. При этом исходные пены применялись без добавки стабилизатора (рис. 79) и с добавкой 0,5% метилцеллюлозы (рис. 80). Как следует из рис. 79, для случая тонкодисперсных исходных суспензий и нестабилизированных пен максимальные значения прочности P_{k_1} и минимальные значения плотности пеномассы достигают-

ся в интервале $\rho_c=1,75\div1,85$ и $1,70\div1,80$ г/см³ соответственно. Максимальная кратность пеномассы $n_{пм}$ при значениях $\rho_c=1,75\div1,80$ г/см³ повышается до 5. Значения вязкости даже для разрушенной структуры пеномассы (кривая *6*) значительно выше вязкости суспензии при

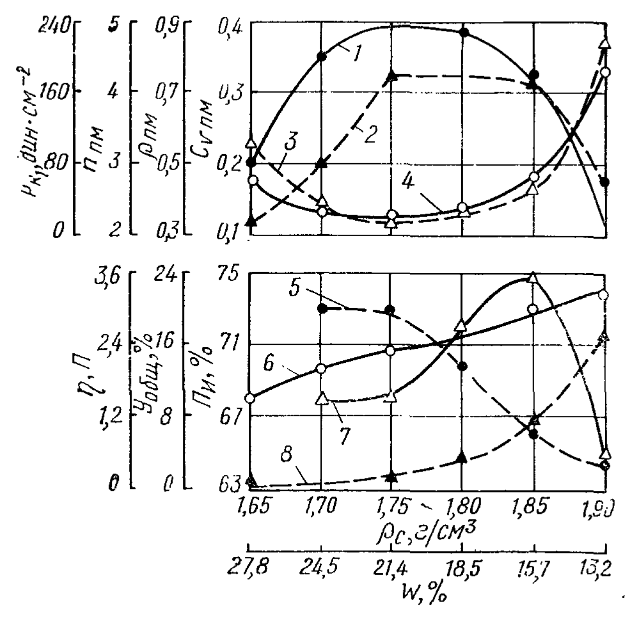


Рис. 79. Зависимость параметров пеномассы и пенокерамики от плотности (влажности) исходной суспензии кварцевого стекла:

1 — кратности пеномассы $n_{пм}$; *2* — предела текучести, $P_к$; *3* — плотности пеномассы $\rho_{пм}$; *4* — объемного заполнения пеномассы твердой фазой, $C_{v\,пм}$; *5* — общей усадки при сушке и обжиге; $У_{общ}$; *6* — минимальной вязкости пеномассы η; *7* — истинной пористости пенокерамики; *8* — вязкости исходной суспензии η (исходная суспензия — тонкодисперсная; pH=1,2; пена — без стабилизатора; в пеномассе на 100 г твердой фазы 400 см³ пены; обжиг 1280°C в течение часа)

равной влажности, причем характер ее возрастания с ростом ρ_c более пологий. С увеличением плотности (уменьшением влажности) суспензии уменьшаются значения общей объемной усадки при сушке и обжиге. Максимальные значения пористости материала (75%) достигаются при $\rho_c=1,85$ г/см³ (кривая 7). Как следует из кривых *1*, *3*, *4*, этой плотности суспензии не соответствуют минимальные значения $C_{vпм}$, $\rho_{пм}$ и максимальные $n_п$.

Для случая среднезернистых суспензий и стабилизированных пен (см. рис. 80) максимальные значения $n_{пм}$, P_{k_1} и минимальные для $\rho_п$ и $C_{vпм}$ достигаются в интервале плотности суспензий 1,70—1,75 г/см³. Этому же интервалу плотности суспензии соответствуют и минимальные значения пористости пенокерамики (кривая *4*). Как и в

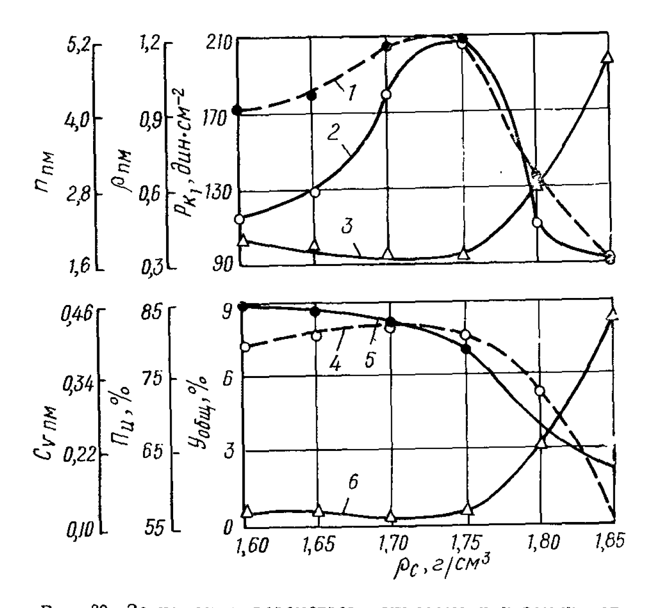


Рис. 80. Зависимость параметров пеномассы и керамики от плотности исходной суспензии:

1 — $n_{пм}$; *2* — P_{k_1}; *3* — $\rho_{пл}$; *4* — $П_н$; *5* — $У_{общ}$; *6* — $C_{v\,пм}$ (исходная суспензия — среднедисперсная, > 50 мкм — 4%, pH=2,0, пена — с добавкой 0,5 метилцеллюлозы; в пеномассе на 100 г твердой фазы 400 см³ пены; обжиг при 1280°C в течение часа)

предыдущем случае, с увеличением ρ_c уменьшается общая усадка.

Из приведенных на рис. 79, 80 данных следует, что реологические характеристики пеномасс или суспензий являются определяющими. К примеру смещение оптимального интервала ρ_c в сторону суспензий с меньшей плотностью для случая, показанного на рис. 80, обусловлено существенным увеличением вязкости как пены, так и пеномассы при введении метилцеллюлозы. Резкое увеличение $\rho_{пм}$ (уменьшение $n_{пм}$) при высоких значениях ρ_c обусловлено высокой вязкостью исходной суспензии,

Оптимальной для получения пеномасс являются суспензии с вязкостью в пределах 0,5—1,0 П. Наличие определенной величины предела текучести P_{k_1} придает пеномассам структурную прочность, необходимую для их устойчивости. Недостаточная величина P_{k_1} приводит к повышенной усадке пеномассы при сушке.

Как известно [166], деформируемость (растекаемость) дисперсных систем под действием собственной массы может быть оценена посредством определения показателя «критической высоты формоохраняемости $Z_{кр}$, под которым принимается отношение предела текучести к плотности системы, т. е.

$$Z_{кр} = P_{k_1}/\rho \text{ см.} \quad (61)$$

В момент извлечения пеноотливки из формы показатель $Z_{кр}$ должен быть не меньше ее высоты. В противном случае будет наблюдаться растекаемость (деформация) полуфабриката в нижней части. В связи с этим существенной характеристикой пеномасс является временная зависимость их P_{k_1}, определяющая тем самым необходимую продолжительность пребывания отливки в форме. При использовании пеномасс с оптимальными характеристиками необходимая величина $Z_{кр}$ достигается через 2—3 ч после формования. Величина P_{k_1} резко возрастает по мере высыхания пеномасс. Однако интенсификация сушки в начальный период посредством повышения температуры (даже до 40—50°С) недопустима. Вызвано это тем, что с ростом температуры уменьшается как P_{k_1}, так и вязкость суспензий, что приводит к разрушению структуры пеноотливки.

Основным отличием результатов, полученных при использовании высококонцентрированных суспензий, по сравнению с имеющимися сведениями как для кварцевой пенокерамики [34], так и других ее видов [164], является значительно меньшая влажность пеномасс с оптимальными свойствами и, как следствие, малые объемные изменения системы как на стадии литья (сушки), так и спекания. К примеру, если оптимальные свойства пеномасс из Al_2O_3 достигаются [164] при объемном содержании воды 80% (влажности 50%) в исходных суспензиях, для кварцевой пенокерамики 69%, то в данном случае возможно получить пеномассы из суспензий с объемным содержанием воды 30—35% (влажностью

15—18%). В связи с этим представляется возможным существенно ускорить процесс сушки. Одновременно уменьшается склонность пеноотливок к синерезису, а материал обладает повышенной однородностью.

Усадка отливок в процессе сушки может быть понижена до 2—5% (объемн.) против 30—50%, по известным данным [164].

Плотность упаковки твердой фазы в каркасе пеноотливки при этом находится в пределах 0,80—0,85, что позволяет производить полное спекание материала со сравнительно низкими объемными изменениями (до 15—20%), без заметной кристаллизации и с пустотноспекшимся каркасом. Даже частичное спекание (с объемной усадкой 2—5%) кварцевой пенокерамики приводит к возникновению закрытой пористости. Для керамики с характеристиками и режимами спекания, указанными на рис. 79, 80, закрытая пористость достигала 30%.

В работе [57] разработан способ вспенивания пенокварцевой керамики, с помощью которого достигается резкое упрочнение пеномассы до и после сушки. Последнее достигается посредством введения небольшого количества желатины и формалина (2—4%). Этот процесс, однако, достаточно полно и быстро протекает только при отрицательных температурах (минус 10 — минус 25°С), Устойчивость пеномасс при введении формалина сохраняется при pH в пределах 4—6, что достигается добавкой фосфорной кислоты. При использовании этого метода полуфабрикат непосредственно после размораживания освобождают из формы и подвергают сушке.

В качестве исходного сырья для получения керамики по описанному методу было использовано непрозрачное кварцевое стекло (стеклобрус) с содержанием 97,94% SiO_2. Для подавления кристаллизации вводили 3—5% бората кальция.

После дробления и электромагнитной сепарации материал измельчался сухим методом до удельной поверхности 5300—6000 см²/г. На основе порошков приготовляли суспензии влажностью 32—42%. В суспензию вводили смолосапониновую вытяжку из мыльного корня в количестве 10—20% на твердую фазу, фосфорную кислоту и желатину (2—4%). После перемешивания и взбивания суспензии в пеномассу вводили 4%-ный раствор формалина в количестве 40% от массы желатины. Отливку изделий вели в разъемные металлические формы,

которые помещали в холодильную камеру, где выдерживали 10—18 ч при температуре минус 20—25°С. После размораживания изделия освобождали из формы и устанавливали между двумя сетчатыми электродами сушильной камеры, к которым подводился ток частотой 20—25 мГц. Сушка изделий до остаточной влажности 1,5% длилась 0,5—4 ч (в зависимости от размера и объемного веса материала).

Растрескивания при сушке не наблюдалось. Прочность при сжатии материала с плотностью 0,8—0,9 г/см^3 составляла 10—15 кгс/ см^2.

Существует принципиальная возможность получения высокопористой кварцевой керамики вакуум-термическим способом [164], основанным на способности кварцевого стекла или керамического полуфабриката из кварцевого стекла вспучиваться при нагревании в вакууме вследствие наличия в массе многочисленных газовых включений (пор) растворенных газов. При нагревании заготовок до температуры размягчения происходит резкое увеличение объема, образуется ячеистая структура с частично замкнутыми порами (при плотности материала до 0,25—0,30 г/см^3). Пористость и размеры пор определяются режимом вакуум-термической обработки. Недостатком материалов, полученных указанным способом, является присутствие пор больших размеров и трудность регулирования структуры.

Пористые материалы на основе кварцевого стекла получены также с использованием поропластов [40]. При этом рекомендован следующий состав: 41,6% кварцевого стекла; 31,2% алюмофосфатной связки; 15,6% глицеринового эфира адипиновой кислоты; 11,6% вспенивателя (толуилендиизоцианат). При этом получены материалы с пористостью 82—86% и прочностью при сжатии 14—36 кгс/см^2.

Для создания теплозащитной кварцевой пенокерамики с повышенной механической прочностью и другими эксплуатационными характеристиками была изготовлена керамика, пропитанная смолами [20].

В качестве пропитывающих материалов для пенокерамики были изучены смолы на основе фенола и термопласты. При пропитке керамики фенольными или фенилсилановыми смолами получались бездефектные керамические материалы, при использовании же термопластичных составов образовывались трещины или другие по-

вреждения структуры. Этот недостаток устраняли путем пропитки смесью термопластичных и термореактивных смол.

СПЕКАНИЕ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Теория спекания

В настоящее время является общепризнанным, что механизмом спекания тел, сформованных из аморфных порошков, не кристаллизующихся в процессе спекания, является вязкое течение [65, 168—170].

Процесс спекания твердых кристаллических однофазных тел под действием сил поверхностного натяжения был впервые рассмотрен Френкелем [171] и с точки зрения развитой им молекулярно-кинетической теории твердых и жидких тел трактовался как процесс вязкого объемного течения частиц. Предполагалось, что процесс вязкого течения в кристаллических телах имеет такой же характер, как в жидкостях и аморфных телах, т. е. происходит путем миграции подвижных дырок. Теория спекания, в основу которой положен механизм вязкого течения, рассмотрена на идеализированных моделях (шариках) и ее нельзя применить непосредственно для реальных порошковых тел [65]. Расчеты по выведенным зависимостям скорости заплывания сферической поры и скорости роста контакта между двумя сферическими частицами показали, что скорость спекания в рамках выбранных моделей постоянна, в то время как опытами и практикой установлено, что скорость спекания со временем уменьшается.

Для начальной стадии спекания, по Френкелю, существует линейная зависимость площадки контакта от времени

$$y^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{r_0 \sigma}{\eta} \tau, \qquad (62)$$

где y — радиус площади контакта;
r_0 — исходный радиус шарика;
σ — поверхностное натяжение;
η — коэффициент вязкости;
τ — время.

Для заключительной стадии спекания Френкелем предложено уравнение

$$\frac{da}{d\tau} = -b\,\frac{\sigma}{\eta}, \qquad (63)$$

где a — радиус поры в момент времени τ;

b — коэффициент, равный $^3/_4$ для сферической поры и 1 — для цилиндрической.

В работе [65] в результате теоретического рассмотрения и экспериментального изучения спекания кварцевого стекла выведено уравнение для плотности спекаемого материала

$$\rho = \left[1 + \left(\frac{1}{\rho_0} - 1\right)\left(1 - \frac{b\,\sigma\,\tau}{\eta\, a_0}\right)^3\right]^{-1} \qquad (64)$$

или для пористости

$$\Pi = \frac{\Pi_0}{1-\Pi_0}\left(1 - \frac{b\,\sigma\,\tau}{\eta\, a_0}\right)^3\left[1 + \frac{\Pi_0}{1-\Pi_0}\left(1 - \frac{b\,\sigma\,\tau}{\eta\, a_0}\right)^3\right]^{-1}, \qquad (65)$$

где ρ_0 — исходная относительная плотность;

Π_0 — исходная пористость образца до спекания.

В работе [173] было рассмотрено вязкое и пластическое течение массы, содержащей равномерно распределенные закрытые сферические поры. Поверхностное натяжение в порах одинакового радиуса x принимается эквивалентным внешнему давлению $2\gamma/x$, приложенному к твердому телу, которое предполагается несжимаемым, в результате чего эффект одинаков при любых форме и размерах спекаемого материала. Исходя из этих предпосылок, было предложено уравнение, связывающее скорость деформирования при постоянной температуре с напряжением, и исследованы случаи как вязкого (ньютоновского), так и пластического (бингамовского) течения.

Скорость изменения плотности ньютоновского твердого тела при изотермическом спекании выражается через число пор n в единице объема, поверхностное натяжение и вязкость соотношением

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\sigma\,\eta^{\frac{1}{3}}}{\eta}\,(1-\rho)^{2/3}\,\rho^{1/3}. \qquad (66)$$

В работе [65] было произведено сравнение теоретических данных, рассчитанных по уравнениям (64) и (66) по зависимости относительной плотности кварцевой керамики от продолжительности ее спекания, а также сравнение теоретических и экспериментальных результатов. Для спекания применялись высокоплотные шликер-

ные отливки с $\rho=0{,}856$. Оказалось, что для принятой плотности материала уравнения (64) и (66) оказались практически равноценными, в связи с чем рекомендуется пользоваться более простым уравнением (64). Сравнение экспериментальных данных по кинетике спекания с расчетными показало, что фактическая скорость спекания падает быстрее, чем следует из уравнений (64) и (66). Было предположено и показано, что наиболее вероятная причина этого — различный размер пор.

В работе [65] экспериментально вычислена кажущаяся или эффективная энергия активации спекания кварцевого стекла, оказавшаяся равной 144 ккал/моль, т. е. близкая к таковой для энергии активации вязкого течения. Это является дополнительным доказательством того, что преобладающий механизм спекания кварцевой керамики — вязкое течение.

Взаимосвязь спекания и кристаллизации

Основной трудностью получения кварцевой керамики является достижение достаточного ее уплотнения при спекании, так как последний может осложняться нежелательным процессом кристобалитизации. Образование в кварцевой керамике определенного количества кристобалита может привести к ее разрушению или разупрочнению, вызванному переходом образовавшегося высокотемпературного α-кристобалита в низкотемпературный β-кристобалит. Последний происходит с объемным изменением примерно 5% при температуре 160—270°С. Ни в одной из известных работ по кварцевой керамике при спекании не отмечали образования тридимита, что является закономерным для случая чистого кремнезема.

Большие трудности в получении плотноспеченной кварцевой керамики отмечены при применении в качестве исходного сырьевого материала непрозрачного кварцевого стекла вследствие того, что последнее обладает повышенной способностью к кристаллизации. Во всех опубликованных работах, где в качестве исходного сырья применяли непрозрачное кварцевое стекло, отмечалось падение прочности при превышении некоторой оптимальной температуры (или продолжительности выдержки) при спекании, вследствие чего минимальные значения пористости керамики находились в пределах 10—25% [12, 16, 18—20, 37, 38].

В отличие от предшествующих работ, в которых рассматривался процесс спекания кварцевой керамики и указывалась невозможность плотного ее спекания без образования кристобалита [12, 18—20, 37, 38], было показано [46—49, 51], что эта проблема может быть решена в случае применения высокоплотного исходного полуфабриката, изготовленного из высокочистого прозрачного кварцевого стекла. Обусловлено это, в основном, перенесением значительной доли уплотнения керамики на стадию формования (уменьшение пористости сырца в

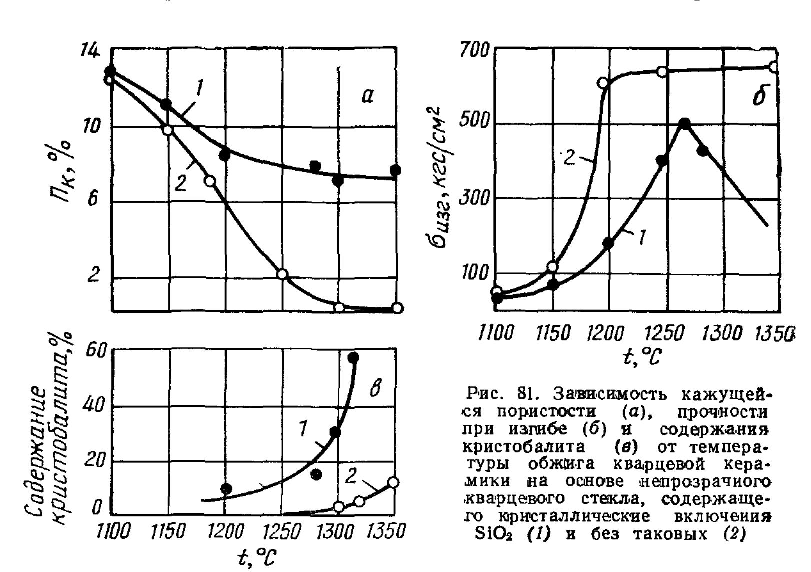


Рис. 81. Зависимость кажущейся пористости (*а*), прочности при изгибе (*б*) и содержания кристобалита (*в*) от температуры обжига кварцевой керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла, содержащего кристаллические включения SiO_2 (*1*) и без таковых (*2*)

1,5—3 раза), что позволяет уменьшить температуру (выдержку) при спекании. Кроме того, принятая технология [51] обеспечивала высокую чистоту материала в полуфабрикате, что обеспечивало и повышенную ее антикристаллизационную способность.

Исходя из указанных положений, была предположена возможность получения плотноспеченной кварцевой керамики и из непрозрачного кварцевого стекла. При этом, как показано ниже, стремились как к получению высокоплотной исходной отливки, так и к меньшей кристаллизационной способности исходного сырья[1].

[1] Исследование выполнено автором совместно с З. Ф. Трифоновой.

На рис. 81 показана зависимость $П_к$, $\sigma_{изг}$ и содержание кристобалита от температуры обжига для керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла. В качестве последнего использовался кварцевый брус. Как было установлено рентгеноструктурным анализом, периферийные участки бруса содержали недоплавленный кристаллический SiO_2 в виде корки. При этом содержание кристобалита в корке бруска составляло около 20, а кварца — около 5%.

Формование образцов осуществлялось шликерным литьем из стабилизированных суспензий, полученных одностадийным помолом предварительно дробленого кварцевого бруса. В первом случае (кривые *1*, рис. 81) дробление бруса осуществлялось без удаления корки, вследствие чего содержание кристаллического SiO_2 в материале составляло около 2%, а во втором (кривые *2*) — с удалением корки. Дисперсность суспензий при этом была близкой (19 и 24% ко 5 мкм: 12,4 и 11,8 $\geqslant$50 мкм соответственно). Близкими были и значения пористости отливки (пористость 12,5—13,0%).

Как следует из рис. 81, отмечается существенная разница в поведении указанных материалов при спекании. Если полное спекание материала с удаленным кристаллическим SiO_2 осуществляется при сравнительно низких температурах, то в другом случае даже при температуре обжига 1350°C пористость будет 7%. Последнее обусловлено тем, что образовавшийся в больших количествах кристобалит тормозит процесс спекания и разрыхляет материал при переходе α- в β-кристобалит. Этим же объясняется и падение прочности материала. Наличие максимума прочности для материала, соответствующего кривой *1*, рис. 81, объясняется идущими одновременно процессами уплотнения и кристаллизации, первый из которых вызывет рост прочности, а второй—ее уменьшение. При спекании материала, соответствующего кривой *2*, заметное образование кристобалита начинается при температуре 1300°C, а максимальные значения прочности достигаются при 1200°C и в дальнейшем не изменяются, несмотря на дальнейшее уплотнение.

Спекание керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла, не содержащего примесей кристаллического SiO_2 осуществляется при более низкой (на 30—50 град) температуре по сравнению с керамикой на основе прозрачного кварцевого стекла при равной дисперснос-

ти. Последнее объяснимо, видимо, большим содержанием примесей в непрозрачном кварцевом стекле (порядка 0,3—0,4). Содержание Na_2O при этом находилось в пределах 0,01—0,02%, т. е. на порядок больше, чем в прозрачном кварцевом стекле. Этим же объясняется и повышенная кристализационная способность керамики из непрозрачного кварцевого стекла.

Показанный на рис. 81 (кривая *1*) характер изменения плотности и прочности кварцевой керамики от температуры и продолжительности спекания отмечался в целом ряде работ [12, 16, 18, 19, 20, 37, 38, 42, 47]. В работе [42] установлено, что оптимальной температурой спекания керамики из непрозрачного кварцевого стекла является 1200°С с выдержкой 2 ч. Полученная по такому режиму керамика обладала плотностью 1,75 г/см^3, $\sigma_{сж}$ — 600 кгс/см^2, $\sigma_{изг}$ — 59 кгс/см^2. При увеличении температуры обжига до 1250°С показатели ρ, $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ возрастали соответственно до 1,80 г/см^3, 800 и 78 кгс/см^2, но термостойкость (по водяным теплосменам) уменьшалась примерно вдвое.

В работах [16, 37, 38] отмечено, что максимальное упрочнение кварцевой керамики наблюдается при температуре начала кристаллизации и соответствует содержанию кристобалита не более 2—3%. При этом, если проводить обжиг при температурах и режимах, вызывающих дальнейшее повышение содержания кристобалита, то несмотря на дальнейшее уплотнение имеет место значительное падение прочности.

Взаимосвязь спекания и кристаллизации подтверждается и в работах [37, 38] при получении прессованной керамики, изготовленной на основе как прозрачного, так и непрозрачного кварцевого стекла. Спекание образцов при этом осуществлялось на протяжении 2 ч при температурах 1100—1300°С. Полученные образцы отличались сравнительно высокой пористостью (20—30%), сравнительно малой прочностью и в большинстве случаев повышенным по сравнению с кварцевым стеклом, коэффициентом термического линейного расширения. Сделан вывод о том, что образцы, полученные из мокромолотого материала, как в случае непрозрачного, так и прозрачного кварцевого стекла, показали меньшую скорость спекания и кристаллизации. Кроме того, сообщается, что намол железа, составлявший 0,15%, особого влияния на спекание и кристаллизацию не оказывал.

В работах [18, 32, 67] отмечали увеличение пористости материала с превышением оптимальной температуры спекания. В работе [67] это объясняется тем, что в частично закристаллизованном материале при охлаждении образуется множество микротрещин, которые увеличивают пористость образца, искажая картину его высокотемпературного состояния. В других работах [37, 51] указанного увеличения пористости не отмечалось.

Исключительное влияние на кинетику кристаллизации степени чистоты исходного материала или наличия кристаллических фаз показано и в работе [14]. На рис. 82, по данным этой работы, приведена зависимость содержания кристобалита в керамике различных видов в зависимости от продолжительности ее спекания при 1200°С. Керамика на основе непрозрачного кварцевого стекла обладает наибольшей склонностью к кристаллизации. Как отмечается, исходный материал содержал 1,5—2% кристобалита. В то же время керамика на основе синтетического SiO_2 кабосила (сумма примесей ~0,003%) обладает намного меньшей кристаллизационной способностью (кривые *2, 5*). Однако между этими кривыми отмечается существенная разница в скорости кристаллизации. Это вызвано тем, что при помоле в муллитовой мельнице (кривая *2*) происходит больший намол примесей, вызывающих кристаллизацию.

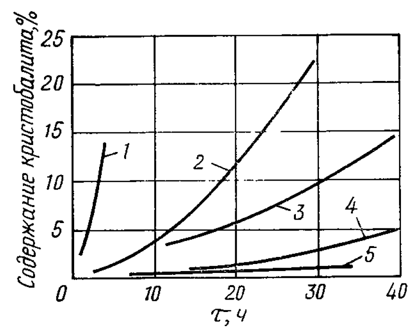


Рис. 82. Зависимость содержания кристобалита от продолжительности термообработки при 1200°С для керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла с помолом в корундовой мельнице (*1*) на основе синтетического SiO_2 с помолом в муллитовой мельнице (*2*), пенокерамики с объемной массой 0,33 г/см³ (*3*), то же, с ρ=0,60 (*4*) и кварцевой керамики на основе синтетического SiO_2 с помолом в корундовой мельнице (*5*)

Существенное влияние на кристаллизацию оказывает и пористость (величина поверхности раздела) материала. Последнее следует из кривых *3*, *4*, рис. 82. Кварцевая пенокерамика с меньшим объемным весом (кривая *3*) имеет большую склонность к кристаллизации, чем более плотная (кривая *4*).

Связь между температурой и временем начальной кристаллизации кварцевой керамики может быть показана кривой ее температурно-временной зависимости. Кривая зависимости, построенная по данным спекания и кристаллизации высокоплотных (с пористостью до 13%) отливок на основе прозрачного кварцевого стекла, показана на рис. 83, по работе [51]. Если высокоплотные шликерные отливки спекались при температурах и времени ниже соответствующей кривой кристаллизации, то в материале на основе отливок повышенной пористости в ряде случаев было отмечено появление кристобалита. Следует отметить, что температурно-временная зависимость кристаллизации, а следовательно, и условия спекания существенно зависят от чистоты исходного материала, среды при спекании и пр.

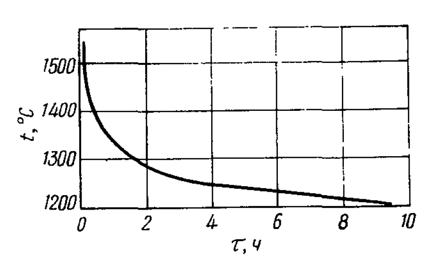


Рис. 83. Температурно-временная зависимость начальной кристаллизации кварцевой керамики

Кристобалит, образующийся в объеме кварцевой керамики, имеет как очковую структуру, так и располагается на стыке (границе) зерен (рис. 84). В зависимости от температуры спекания, наличия примесей и пр. шаровидные включения имеют размер от долей миллиметра до нескольких[1]. Шлифы керамики с очковой структурой представляют собой стекловатую массу, на фоне которой наблюдаются очковые образования — округлые, более прозрачные, менее пористые участки. В центре очковых образований видны поры, вокруг которых наблюдается кристаллизация оптически положительного кристобалита, образующего агрегаты в виде «цветов», в каждом «лепестке» которых погасание беспорядочное, иногда фронтальное, свидетельствующее о тонкочешуйчатом характере кристаллизации. Видимость «цветов» создается за счет радиальных и концентрических трещин, образующихся за счет перехода α- в β-кристобалит с уменьшением объема.

---

[1] Исследования структуры выполнены автором совместно с А. В. Саккилари.

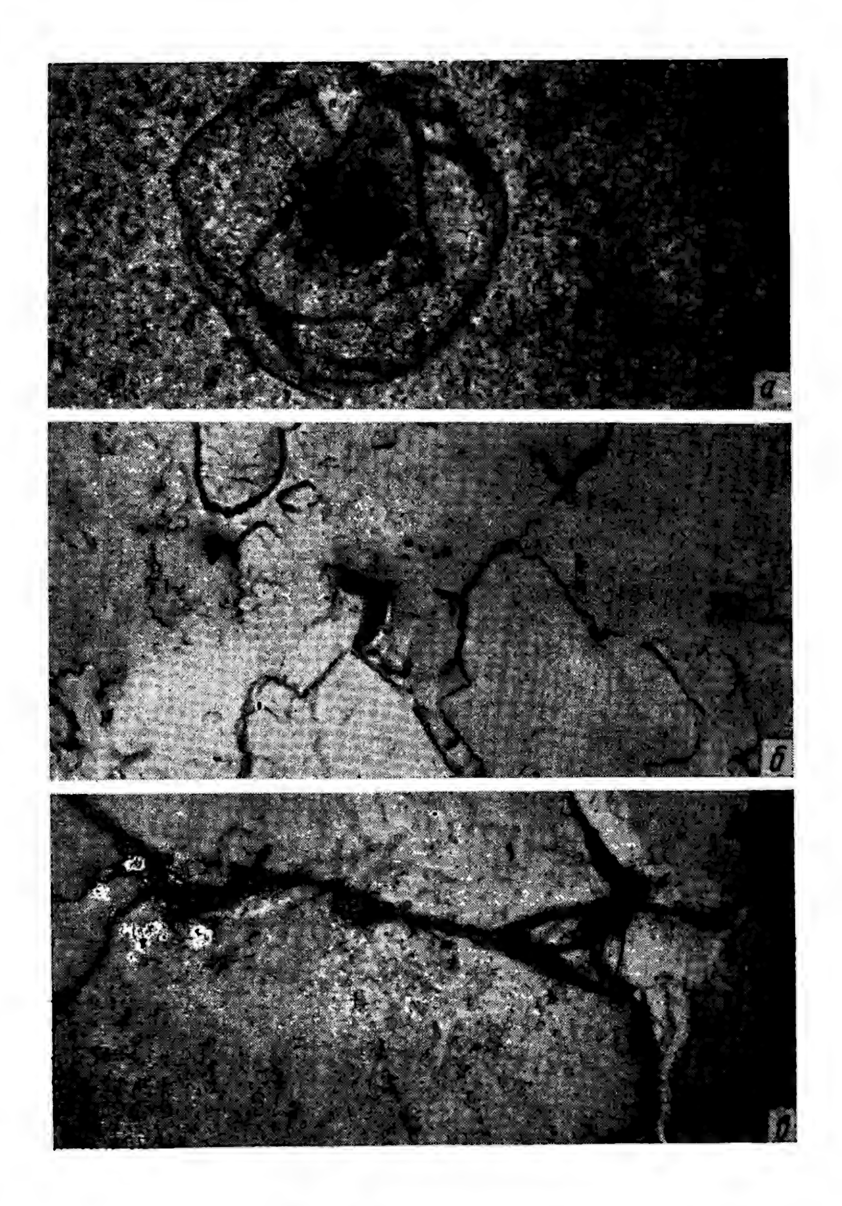


Рис 84 Элементы очковой структуры:
а — очковое образование кристобалита (×600), *б* — тонкочешуйчатые образования кристобалита (×9000), *в* — элементы тонкочешуйчатых образований (×18000)

С целью предотвращения кристаллизации кварцевой керамики при ее спекании изучалось влияние ряда добавок.

В патенте США* предложен способ производства кварцевой керамики, предотвращающий появление кристобалита за счет введения в состав сырья тонкоизмельченной B_2O_3 в количестве не менее 1,2% по отношению к весу SiO_2. Последний вводится в тонкоизмельченный (до размера зерен 2—4 мкм) порошок, после чего одним из способов подготавливается масса для формования. Обжиг должен проходить в плотно закупоренном капселе или в кварцевом песке во избежание непосредственного контакта с атмосферой печи. Температура обжига 1350°С с выдержкой 30 мин. Отмечается, что хорошие результаты дает спекание изделий в атмосфере водорода или в атмосфере, содержащей пары соединений бора.

Однако выяснено, что введение добавок B_2O_3 хотя и позволяет несколько интенсифицировать процесс спекания и повышает температуру начала кристаллизации, но, как правило, не может быть рекомендовано по ряду причин. К ним относятся: склонность B_2O_3 к улетучиванию и неравномерному распределению в объеме образцов; ухудшение термомеханических свойств, повышение КТР материала. При этом добавки B_2O_3 вводились в количестве от 1 до 5% или в виде соответствующих соединений в суспензию или в виде окислов в кварцевую шихту при плавке. Добавки Al_2O_3, вводимые с целью подавления кристаллизации в количестве 1,2 и 5% как в виде раствора квасцов в суспензию, так и в шихту при плавке, не дали положительных результатов.

Кварцевая пенокерамика по сравнению с плотной обладает более выраженной кристаллизационной способностью, так как расстекловывание кварцевого стекла начинается с поверхности. В работе [174] изучалось влияние отдельных окислов на кристаллизацию кварцевого пеностекла. Добавка вводилась в количестве 3%. Изучалось влияние добавок следующих окислов: Li_2, MgO, CaO, BaO, ZnO, Br_2O_3, Al_2O_3 Se_2O_3, Ga_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3, La_2O_3, Nd_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3, Yb_2O_3, HfO_2, ZrO_2, TiO_2, Ta_2O_5, P_2O_5, V_2O_5, WO_3.

Полученные результаты представлены в виде диаграммы на рис. 85. По оси ординат на диаграмме отложено время, необходимое для полной кристаллизации пе-

* Пат. (США), № 2973278, 1961.

нокварца при 1500°С, а на оси абсцис — заряд катиона добавки. Пунктиром нанесено время (15 мин), необходимое для полной кристаллизации материала без добавки. Как следует из рис. 85, все трехвалентные катионы тормозят процесс кристаллизации, причем катионы бора в наибольшей степени. Тормозящее действие окислов четырехвалентных катионов менее заметно. Окислы одно- и двухвалентных элементов преимущественно способствуют кристаллизации, окислы пяти- и шестивалентных катионов оказывают незначительное влияние на кристаллизацию. Отмечается, что, так как процесс кристаллизации кварцевого пеностекла протекает как бы в «объеме» за счет развитой поверхности, хотя и начинается с поверхности пор, полученные данные более надежны, чем данные по кристаллизации массивного кварцевого стекла.

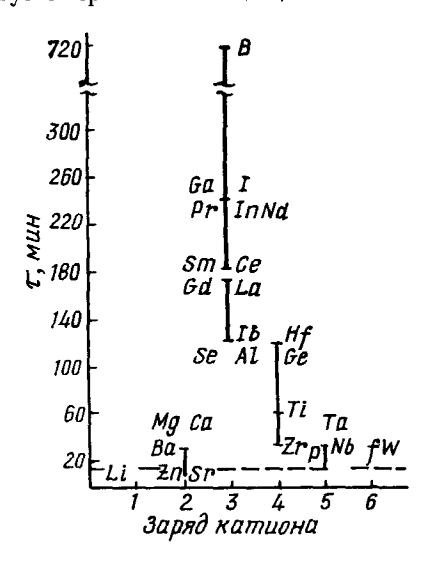


Рис. 85. Влияние добавок окислов различной валентности на время полной кристаллизации образцов кварцевого пеностекла при температуре 1500°С

Полученные в работе [174] данные по замедлению кристаллизации кварцевого пеностекла за счет введения некоторых добавок представляют существенный интерес и при получении кварцевой керамики. Но исследования в данной области, по всей видимости, не проводились.

Исходя из изложенных данных автором предлагается обобщенная диаграмма полиморфных превращений при спекании кварцевой керамики (рис. 86). При этом сохранен привычный условный характер диаграммы, при котором ордината P носит лишь качественный характер. На диаграмме сплошной линией показано поведение кварцевой керамики, не кристаллизующейся при спекании, а пунктирной — керамики, склонной к кристаллизации. Как следует из диаграммы, в керамике второго ви-

да в интервале температур спекания образуется высокотемпературный α-кристобалит, который обладает пониженной температурой перехода (вплоть до 150°С) в низкотемпературный β-кристобалит. В керамике же первого вида полиморфные превращения не протекают во всем интервале указанных температур. Принадлежность керамики по своей кристаллизованной способности к одному из типов, показанному на диаграмме, определяется це-

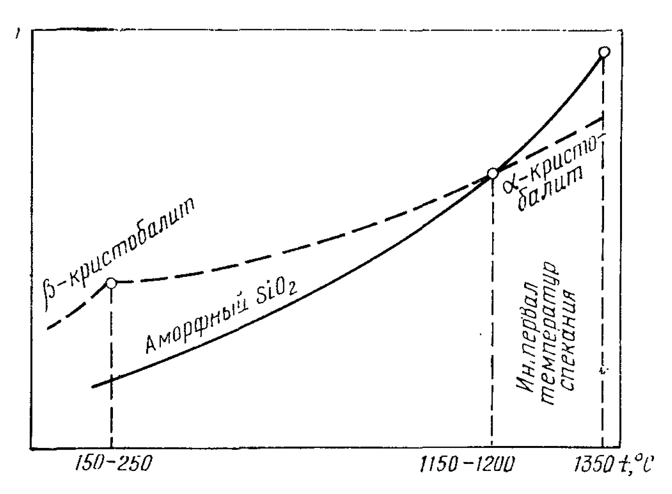


Рис. 86. Схема превращений аморфного кремнезема (кварцевое стекло или синтетический SiO_2) при получении кварцевой керамики

лым рядом рассмотренных факторов: типом исходного сырьевого материала, его чистотой как в исходном состоянии, так и на стадии технологических операций, характеристикой полуфабриката (пористость, дисперсность), условия спекания, требуемой конечной плотностью материала и другими показателями.

Влияние основных факторов на спекание

Основными факторами, определяющими скорость спекания кварцевой керамики, являются: вид и чистота исходного сырьевого материала, плотность, дисперсность, технология получения полуфабриката, кристаллизационная способность, среда и режим спекания [12, 16, 18, 19, 20, 37, 38, 48, 51].

В режиме спекания существенную роль играет конечная температура и продолжительность выдержки, скорость подъема температуры. При изучении спекания кварцевой керамики было установлено [51], что существенное уплотнение материала отчетливо проявляется уже во время его нагрева до конечной температуры.

На рис. 87 показана кинетика изотермического спекания (II) образцов двух партий кварцевой керамики при температуре 1300°С. На этом же рисунке показана и кинетика неизотермического спекания (I) в процессе

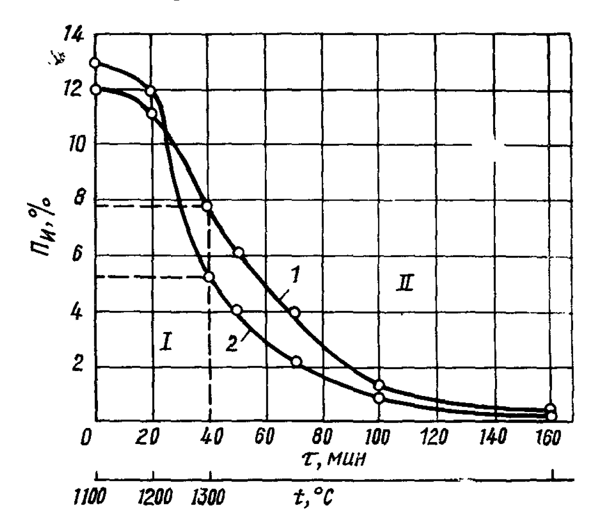


Рис. 87. Кинетика неизотермического (I) и изотермического (II) спекания кварцевой керамики на основе шликерных отливок:

1 — среднедисперсных, $\Pi_{отл}$ — 12%; 2 — тонкодисперсных $\Pi_{отл}$ — 13%

подъема температуры, осуществляемого со скоростью 300°С/ч от 1100 до 1300°С. При температуре ниже 1100°С спекание практически отсутствует. Резкое уплотнение материала наблюдается в процессе подъема температуры от 1200 до 1300°С. Относительная доля спекания на неизотермическом участке для материала, соответствующего кривой 1, составляет 0,33, для 2 — 0,59.

Таким образом, вклад доли неизотермического спекания в общий процесс спекания весьма значительный. При постоянной скорости подъема температуры он тем больше, чем выше температура изотермического спека-

ния. Образцам с более тонким зерновым составом при одном и том же режиме спекания соответствует большее значение относительной доли неизотермического спекания. При одинаковом же зерновом составе образцы с большей исходной пористостью имеют меньшую ее долю по сравнению с более плотными.

Зависимость пористости кварцевой керамики от температуры спекания (выдержка 1 ч) при постоянной скорости подъема температуры (300°С/ч) для шликерных отливок четырех партий по [51] показана на рис. 88. Высокоплотные шликерные отливки с различным зерновым составом уже при температуре 1250—1270°С спекаются до пористости менее 4% (кривые *3*, *4*). В то же время

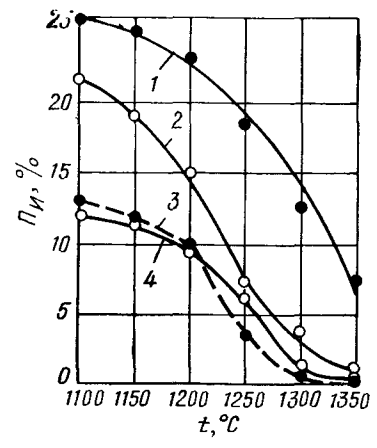


Рис. 88. Зависимость истинной пористости кварцевой керамики от температуры спекания (выдержка 1 ч) для шликерных отливок с различными характеристиками: *1* — крупнодисперсная; $П_{отл}$ — 26%; *2* — тонкодисперсная, $П_{отл}$ — 22%; *3* — среднедисперсная; $П_{отл}$ — 13%; *4* — тонкодисперсная, $П_{отл}$ — 12%

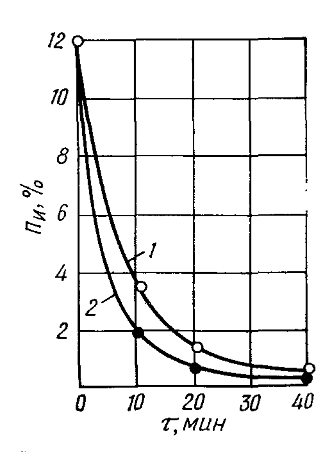


Рис. 89. Зависимость истинной (*1*) и кажущейся (*2*) пористости кварцевой керамики от продолжительности спекания при 1400°С

материал на основе более пористых отливок при этих температурах обладает пористостью 7 и 18% (кривые *1*, *2*). Заметное спекание кварцевой керамики отмечается при температурах выше 1150°С и интенсивное — выше 1200—1250°С. Заметное же упрочнение кварцевой керамики (в два-три раза по сравнению с прочностью отливок) отмечается уже после термообработки при 600—700°С.

Как следует из сравнения данных, представленных на рис. 83, 87, спекание материала из высокоплотных отливок (кривые *3*, *4*) заканчивается до начала его кристаллизации, в то время как для спекания более пористых отливок (кривая *1*) требуется температура, превышающая таковую для начала кристаллизации с выдержкой 1 ч. Образцы, полученные из пористых крупнозернистых отливок (кривая *1*), обожженные при 1350°С, обладали повышенным по сравнению с кварцевым стеклом КТР.

С повышением температуры спекания до 1400°С продолжительность спекания резко уменьшается. Последнее показано на рис. 89 для среднезернистых отливок. Для проведения указанных экспериментов образцы предварительно нагревались до 900°С, а затем помещались в печь с температурой 1400°С, т. е. в данном случае отсутствовало неизотермическое спекание. При всех временах спекания отмечается незначительная разница в показателях истинной и кажущейся пористости.

Параметром режима обжига, объединяющим температуру и время, является скорость нагрева. Скорость нагрева, особенно в интервале температур от 1000°С до максимальной, может существенно влиять на скорость спекания, кристаллизацию и прочность кварцевой кера-

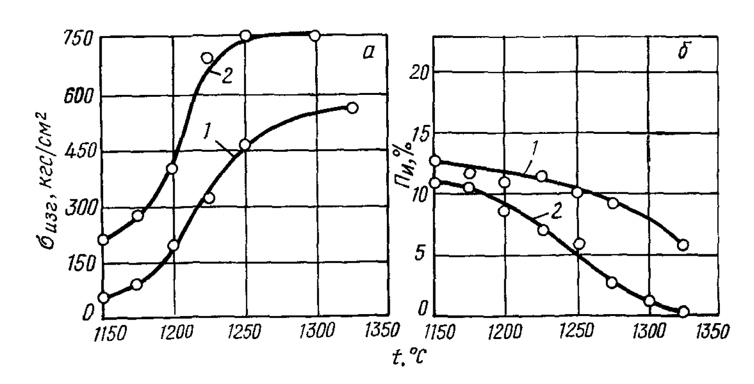


Рис. 90. Зависимость прочности при изгибе (*а*) и пористости (*б*) кварцевой керамики от температуры обжига (выдержка 1 ч) для образцов, полученных из нестабилизированной (*1*) и из стабилизированной среднедисперсной суспензии $\rho_c = 1{,}91$ г/см³ (*2*)

мики. Обусловлено это тем, что в указанном интервале при продолжительных (со скоростью 50—100°С/ч) временах подъема температуры увеличивается склонность материала к кристаллизации.

Керамика, обжигающаяся с повышенной скоростью нагрева, обладает меньшей склонностью к кристаллизации. Это можно объяснить тем, что при повышении скорости нагрева уменьшается количество образовавшихся центров кристаллизации. Оптимальной скоростью нагрева кварцевой керамики при температуре выше 1000°С в зависимости от габаритных размеров, требуемой плотности материала и конечной температуры спекания следует считать 300—500°С/ч.

При спекании материала, полученного шликерным литьем, существенное влияние на скорость процесса оказывает стабилизация исходной суспензии. В качестве примера на рис. 90 показана зависимость $\sigma_{изг}$ и $П_и$ от температуры спекания для отливок, полученных из исходной и стабилизированной суспензий. Отливки из стабилизированной суспензии обладают не только меньшей пористостью (на 2—2,5%), но и значительно большей скоростью спекания при температурах выше 1200°С.

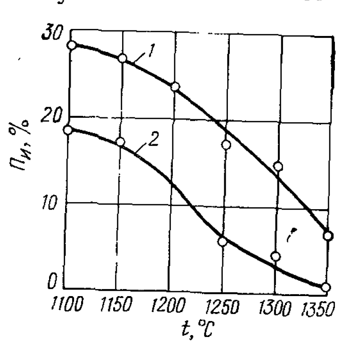


Рис. 91. Зависимость истинной пористости кварцевой керамики от температуры спекания (выдержка 1 ч) для образцов на основе среднедисперсного порошка (до 5 мкм — 32%); >60 мкм — 0,6%), полученных горячим (1) и шликерным литьем (2)

Существенная разница наблюдается и для показателей $\sigma_{изг}$. При этом для материала на основе отливок из стабилизированных суспензий, при равной пористости наблюдается большая прочность. Например, при пористости материала 6% в случае отливок из нестабилизированной суспензии $\sigma_{изг}$ составляет 530 кгс/см² для отливок из стабилизированной суспензии 750 кгс/см². Увеличенная скорость спекания отливок из стабилизированных суспензий объясняется, вероятно, более равномерной и плотной упаковкой твердой фазы, что обусловливает и меньший размер их пор. Характерно, что увеличение продолжительности стабилизации от 3 до 10 суток на кинетику спекания не влияет.

В результате сравнительного изучения спекания образцов, отформованных на основе порошка одной партии методами горячего литья и шликерного литья из суспен-

зий, полученных суспендированием, не было отмечено существенной разницы в скорости спекания (рис. 91). Имеющаяся разница в пористости полуфабриката, отформованного различными методами, сохраняется в большом интервале температур спекания и только при 1350°C она уменьшается.

Существенное влияние на скорость спекания кварцевой керамики имеет дисперсность кварцевого стекла. Влияние степени дисперсности исходного порошка для получения прессованной кварцевой керамики на спекание и прочность, по работе [31], показано в табл. 11.

Таблица 11. **Влиние степени измельчения порошка и температуры обжига на спекание и кристаллизацию образцов**

Удельная поверхность, см²/г	Температура обжига, °C	Линейная усадка, %	Плотность, г/см³	Кажущаяся порнстость, %	Прочность на сжатие, кгс/см²	Порнстость на изгиб, кгс/см²
Обжиг в силитовой печи						
3100	1150	0,2	1,45	34,1	31	17
	1220	0,2	1,45	34,2	100	48
	1270	2,2	1,53	30,8	359	94
	1300	3,1	1,55	30,0	—	74
	1350	3,9	1,58	30,5	—	56
9800	1150	0,5	1,47	33,2	104	45
	1200	3,7	1,58	28,5	326	94
	1270	5,8	1,73	21,8	673	187
	1300	9,0	1,86	16,9	—	179
	1350	9,2	1,88	16,8	—	117
Обжиг в пламенной печи						
3110	1250	2,9	1,57	28,0	378	103
	1280	2,6	1,55	28,4	—	133
	1300	5,0	1,64	27,1	—	52
6200	1250	5,7	1,68	25,0	807	187
7700	1250	7,0	1,76	22,0	995	201
9800	1230	10,0	1,95	14,0	—	227
	1250	8,5	1,89	14,3	1495	273
	1280	8,2	1,88	14,0	—	216
	1300	11,2	2,01	12,3	—	130

Приведенные данные позволяют отметить следующее. Решающее влияние на спекаемость оказывает дисперсность порошка. Из порошка с $S=3100$ см²/г удалось получить образцы с пористостью не менее 28—30% и $\sigma_{изг}$ не более 120—130 кгс/см². Из порошка же с $S=9800$ см²/г пористость снижается до 15—20%, а $\sigma_{изг}$ до 200 кгс/см². Температура обжига до 1200°С не обеспечивает существенного спекания. Оптимальные показатели достигаются при 1250—1270°С. При более высоких температурах (>1300°С) наблюдается снижение прочности, несмотря на увеличение усадки и плотности.

Наблюдается некоторое различие между показателями образцов обожженных в силитовой и пламенной печах. Указанное отличие объясняется существенным влиянием газовой среды на кристаллизационные свойства кварцевого стекла.

Процесс спекания кварцевой керамики в газопламенных печах изучался в работе [81]. Для спекания использовали среднедисперсные шликерные отливки с исходной пористостью 12—22%, изготовленные по технологии [51]. Обазцы подвергали предварительному нагреву при 500°С и затем переносилн в газопламенную печь, разогретую на конечную температуру спекания. Последнюю принимали в интервале 1100—1560°С при выдержке 60—5 мин. Максимальные значения плотности (пористость, близкая к 0) и прочности ($\sigma_{изг}$ до 800 кгс/см²) кварцевой керамики достигались посредством спекания при температурах 1350—1560°С в течение 10—30 мин.

В работе [67] было изучено влияние вакуума на спекание кварцевой керамики. Образцы с плотностью 1,76—1,78 г/см³ были изготовлены шликерным литьем. Спекание изучали в вакууме при остаточном давлении $2\cdot10^{-3}$ мм рт. ст. Для сравнения спекали образцы и в воздушной среде. Как следует из работы, спекание в вакууме протекает более интенсивно, чем в воздушной среде. Если минимальные значения пористости материала при спекании в воздушной среде составили 8%, то при спекании в вакууме они были близкими к нулю. Максимальное уплотнение при этом отмечалось при 1300°С.

В работе [12] при изучении условий спекания и кристаллизации кварцевой керамики на основе высокочистого синтетического кремнезема было установлено, что спекание происходит в интервале температур 1000—1200°С, а кристаллизация — при 1150—1250°С в течение

15—20 мин. Образцы после кристаллизации при дальнейшем нагревании до 1400°С больше не спекались.

Образцы, полученные шликерным литьем, обжигались в печи с карборундовыми нагревателями при скорости подъема температуры 200°С в час и конечной выдержке в течение часа при 1000, 1150, 1170, 1200, 1250°С. Спекание образцов в интервале температур 1100—1170°С приводило к увеличению их плотности от 1,70 до 2,10 г/см^3 и возрастанию прочности при изгибе от 125 до 300 кгс/см^2. Содержание кристобалита не превышало при этом 5%. При дальнейшем повышении температуры обжига (1170—1250°С) происходила кристаллизация, сопровождающаяся уменьшением механической прочности и резким снижением термостойкости. Кристаллизация при этом происходила равномерно по всей толщине образца, размеры кристаллов составляли от 20 до 25 мкм.

Существенным фактором, определяющим кинетику спекания кварцевой керамики на основе синтетического кремнезема, является температура предварительного его обжига [13]. Прежде всего, недостаточная температура обжига приводит к увеличенной влажности получаемых суспензий или росту количества связки в пресспорошках, что вызывает рост пористости полуфабриката. К примеру, прессованные образцы на основе сырья, обожженного при 1000—1100°С, спекаются с усадкой 15—25%. Оптимальной температурой предварительного обжига синтетического кремнезема считается 1150—1200°С.

Температуры спекания и остекловывания кристаллического кремнезема в процессе получения кварцевой керамики существенно отличаются от таковых для кварцевого стекла. Например, в работе [19] описан следующий режим обжига образцов, изготовленных из кварцевого песка методом шликерного литья: нагрев до 1000°С в течение 3 ч в силитовой печи, установка образцов на конечную температуру обжига (1680°С). После определенной выдержки образцы извлекали из печи и помещали в печь с температурой 900°С, где и охлаждали до комнатной температуры.

В патентах[1] для получения кварцевой керамики на основе кристаллического кремнезема предлагается следующий режим термообработки, обеспечивающий спекание и оплавление изделий. Заготовки, отформованные из

---

[1] Пат. (США), № 2270718, 1942. Пат. Германия, № 682719, 1939.

кристаллического SiO_2 по одному из способов, подвергаются предварительному обжигу при температуре не более 1650°С. Эта температура выбирается достаточно низкой, чтобы не происходило деформации изделия. Предварительно спеченная заготовка подвергается механической обработке для придания окончательной формы. Для окончательного спекания заготовку помещают в предварительно разогретую печь и в течение короткого времени (примерно 15 мин) доводят до температуры 1750—1800°С, после чего или вынимают из печи, или подвергают резкому охлаждению с печью. Короткое спекание при указанных температурах приводит к переходу кристаллического кварца и стеклообразное состояние и не допускает образование заметного количества кристобалита.

Горячее прессование кварцевой керамики

Первые сведения по горячему прессованию кварцевой керамики относятся к 1960 г. [15]. В это время еще не были проведены работы по получению плотноспеченной кварцевой керамики [46, 48, 51]. Посредством горячего прессования предполагалось избежать те трудности при спекании, которые не позволили получить кварцевую керамику высокой плотности.

Установлено [15], что кварцевое стекло в процессе горячего прессования в основном ведет себя как вязкая жидкость и уравнение скорости процесса в зависимости от давления, вязкости, времени и уплотнения соответствует выражению

$$d\rho/d\tau = \frac{3}{4}\,\frac{p}{\eta}\,(1-\rho), \qquad (67)$$

где ρ – относительная плотность в момент времени τ;

p – приложенное давление:

Таким образом, для значительного внешнего давления уравнение скорости процесса приобретает форму кинетической кривой первого порядка, причем константа скорости равна отношению приложенного давления к вязкости. Интегрирование уравнения (67) дает

$$\ln(1-\rho) = \frac{3}{4}\,\frac{p}{\eta}\,\tau + C. \qquad (68)$$

При $t=0$, $\rho=\rho_0$(исходная плотность образца в форме до прессования), откуда константа интегрирования

равна $\ln(1-\rho)$. Следовательно, график функции $\ln(1-\rho)$ в зависимости от времени должен давать прямую линию, по наклону которой может быть определена вязкость.

Экспериментальное исследование горячего прессования кварцевой керамики осуществлялось в графитовых формах. Были использованы три произвольно выбранные фракции кварцевого стекла (5 мкм; 74—104 мкм; 208—295 мкм). Давление при прессовании варьировали

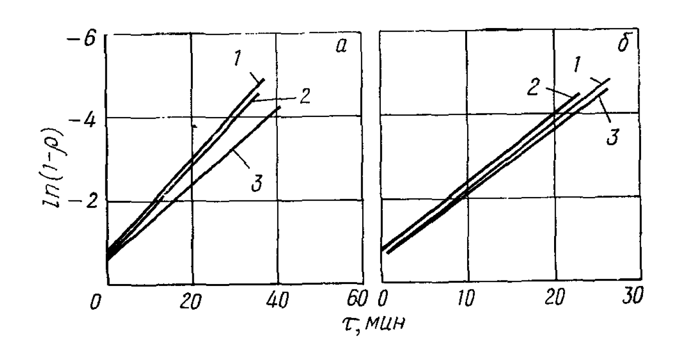


Рис. 92. Зависимость величины $\ln(1-\rho)$ от продолжительности горячего прессования при режимах $t=1150°C$; $P=70$ кгс/см² (*а*) и $t=1200°C$, $P=70$ кгс/см² (*б*) для размера частиц:
1 — 5 мкм; *2* — 74—100 мкм; *3* — 208—295 мкм

в пределах 70—170 кг/см², температуру — 1100—1200°С, продолжительность прессования — до 90 мин. Зависимость $\ln(1-\rho)$ от продолжительности горячего прессования при двух режимах последнего представлена на рис. 92. Установлено, что дисперсность кварцевого стекла, за исключением самых крупных фракций, на процесс горячего прессования влияет незначительно. Прямолинейная зависимость $\ln(1-\rho)-\tau$ свидетельствует о вязкостном механизме горячего прессования [уравнение (68)].

Методом горячего прессования был получен конусообразный образец высотой 250 мм и диаметром у основания 120 мм. Получаемая горячим прессованием в работе [15] кварцевая керамика обладала пористостью до 3%.

В отличие от работы [15], где для горячего прессования применялись монодисперсные порошки проведены[1] предварительные исследования процесса горячего прессования на полидисперсных порошках кварцевого стекла с удельной поверхностью 10000 $см^2/г$, полученных сухим помолом в шаровой мельнице. Горячее прессование осуществлялось при постоянном давлении 200 $кгс/см^2$, температура изменялась от 1200 до 1400°С, продолжительность — от 10 до 40 мин. Плотность кварцевой керамики, полученной горячим прессованием (выдержка 10 мин) при температурах 1200, 1300, 1400°С, составила 2,00; 2,13; 2,20 $г/см^3$, соответственно.

Глава III

Свойства кварцевой керамики

ОБЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кварцевая керамика имеет белый цвет, с увеличением плотности она по внешнему виду все больше приближается к матовому цвету непрозрачного кварцевого стекла. По химическому составу кварцевая керамика является чистой двуокисью кремния, молекулярная масса которой равна 60,06. По структуре это — аморфный материал, поскольку керамика состоит из отдельных, спеченных между собой зерен кварцевого стекла. Эта структурная особенность обусловливает специфику кварцевой керамики. С одной стороны, это — материал, состоящий из зерен кварцевого стекла, что определяет на молекулярном уровне большинство характерных для стеклообразного вещества зависимостей свойств, с другой стороны, это — материал, полученный методами керамической технологии, что определяет специфику свойств на микро- и макроскопическом уровнях, в частности, наличие пористости, влияние на свойства керамики технологических факторов получения исходного сырья, условий формования, режимов термообработки и т. д.

[1] Опыты по горячему прессованию кварцевой керамики проведены автором совместно с Ф. Я. Харитоновым.

Свойства кварцевой керамики однородны по объему материала и изотропны. При нагреве и охлаждении она не претерпевает фазовых превращений, сопровождающихся изменением объема, вплоть до 1100°С.

Как уже отмечалось ранее, степень кристаллизации зависит от температуры, времени, чистоты материала и его дисперсности. В зависимости от условий эксплуатации кварцевая керамика может использоваться вплоть до температуры плавления аморфной двуокиси кремния, а при очень коротком времени (в течение нескольких секунд) температура поверхности изделий из кварцевой керамики может достигать 2200°С без нарушения целостности [175].

Поскольку кварцевая керамика является аморфным стеклообразным веществом, то четко выраженной температуры плавления, характерной для кристаллических материалов, она не имеет. Для нее, как и для кварцевого стекла, характерно плавное по мере роста температуры уменьшение вязкости. Поэтому разные авторы дают разные значения температуры изменения состояния кварцевого стекла и кварцевой керамики, подразумевая при этом переход от состояния твердого тела (когда вязкость выше 10^{13}—10^{14} П) к размягченному. По данным [176, 177], температура изменения состояния кварцевой керамики составляет 1370°С, по данным [201] 1140°С. По температуре кипения кварцевой керамики, так же как и по температуре кипения кварцевого стекла (а они должны совпадать), в литературе имеются разноречивые сведения — 2230°С [178] и 2800°С [179].

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Теплоемкость

Экспериментально полученная авторами зависимость истинной теплоемкости кварцевой керамики от температуры представлена на рис. 93 [45]. Характер зависимости хорошо согласуется с теоретической зависимостью, полученной Дебаем [174] для материалов, у которых основное тепло при нагреве идет на увеличение энергии комплексов, связанных между собой атомов и ионов, а число свободных электронов мало. С повышением температуры от комнатной до 500°С истинная теплоемкость кварцевой керамики вначале возрастает интенсивно, а после 500°С — постепенно.

В диапазоне 20—800°С аналитическая зависимость истинной теплоемкости от температуры в градусах Кельвина с точностью до 2% может быть выражена уравнением

$$c = 0{,}0718\,(1 + 5{,}56\cdot 10^{-3}\,T - 2{,}61\cdot 10^{-6}\,T^2). \qquad (69)$$

Так как теплоемкость материала в первую очередь определяется процессами движения атомов и молекул, то теплоемкость кварцевой керамики должна соответствовать теплоемкости кварцевого стекла того же химического состава. Поэтому целесообразно также привести имеющиеся в литературе данные по теплоемкости кварцевого стекла.

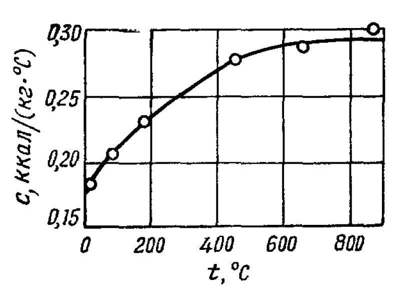


Рис. 93. Истинная теплоемкость кварцевой керамики

По данным [181], истинная молярная теплоемкость кварцевого стекла в интервале 298—2000°К определяется уравнением

$$c = 13{,}38 + 3{,}68\cdot 10^{-3}\,T - 3{,}45\cdot 10^5 \times$$
$$\times\, T^{-2}\ \text{ккал/(моль °К)}. \qquad (70)$$

По данным [182, 183], истинная теплоемкость кварцевого стекла равна:

T, °К	73	173	273	373	573	773
C, ккал/(кг·°С)	0,0434	0,1128	0,1657	0,201	0,245	0,270
T, °К	973	1173	1373	1573	1773	1973
C, ккал/(кг·°С)	0,281	0,289	0,294	0,316	0,339	0,352

Хорошее соответствие данных авторов книги по истинной теплоемкости кварцевой керамики в диапазоне 20—800°С с теплоемкостью кварцевого стекла (расхождение не превышает 2%), а также одинаковая химическая основа дают основания для использования приведенных данных по теплоемкости кварцевого стекла при расчетах процессов теплопроводности в кварцевой керамике и при более высоких температурах.

Теплопроводность

Теплопроводность материалов, в частности, кварцевой керамики, определяется прежде всего структурой, пористостью и наличием примесей. Для кварцевой керамики, как и для кварцевого стекла, характерна аморфная структура, и процессы передачи тепла обусловливаются в первую очередь фононной проводимостью.

Экспериментально теплопроводность кварцевой керамики в зависимости от температуры и пористости была изучена авторами данной книги [45].

Теплопроводность определялась методом квазистационарного теплового режима при граничных условиях второго рода (постоянный во времени и по поверхности тепловой поток). Метод позволяет определить в течение одного эксперимента теплопроводность и теплоемкость. По найденным значениям этих свойств и плотности материала вычисляли коэффициент температуропроводности.

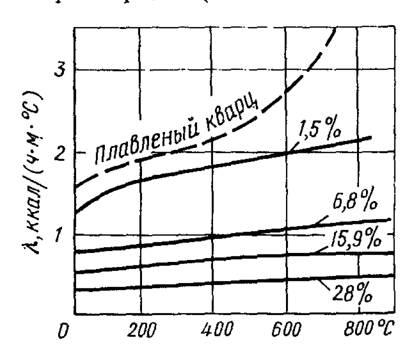


Рис. 94. Зависимость теплопроводности от температуры (цифры на кривых — пористость керамики)

Для определения теплофизических свойств образцы изготовляли в виде пластин размерами $70 \times 70 \times 12$ мм^3. Ошибка измерения не превышала 8%. Перед испытаниями установку проверяли, определяя теплопроводность пластин из прозрачного плавленого кварца, рекомендованного в качестве эталона в диапазоне значений коэффициента теплопроводности от 1 до 5 ккал/(ч·м·°С).

На рис. 94 показана зависимость теплопроводности кварцевой керамики от температуры при различных значениях пористости. Для сравнения приведена также зависимость λ прозрачного плавленого кварца, по обобщенным литературным данным [184]. В диапазоне от 100 до 800°С зависимость теплопроводности от температуры с точностью до 2% описывается уравнением

$$\lambda = A \lambda_0 (1 + BT), \quad (71)$$

Таблица 12. **Значения постоянных A, B и λ_0 для материалов разной пористости**

Пористость	A	$B \cdot 10^3$	λ_0, ккал/(ч·м°С)	Пористость	A	$B \cdot 10^3$	λ_0, ккал/(ч·м°С)
1,5	0,993	0,690	0,78	16,0	0,840	0,800	0,38
6,8	0,833	0,715	0,56	28,0	0,900	0,500	0,26

Значения постоянных A, B и λ_0 приведены в табл. 12. Общей закономерностью является линейное увеличение теплопроводности с ростом температуры. Это согласуется с теоретическими данными по температурной зависимости теплопроводности аморфных материалов с фононной (решетчатой) проводимостью.

Доля теплопроводности воздуха, находящегося в порах, и переноса тепла за счет теплообмена излучением через поры ничтожно мала по сравнению с фононной проводимостью основного материала. Иначе интенсивность увеличения теплопроводности с ростом температуры должна возрастать по мере увеличения пористости.

До 130—150°С зависимость теплопроводности от температуры отличается от линейной. Наиболее значительно отклонение от линейной зависимости для материала пористостью 1,5% и слабо выражено для образцов с большей пористостью.

При сравнении температурной зависимости коэффициента теплопроводности керамики пористостью 1,5% и прозрачного кварцевого стекла можно выделить два диапазона температур — от 30 до 400°С и выше 400°С. До 400°С обе кривые подобны. С ростом температуры наблюдается быстро нарастающее расхождение из-за более интенсивного увеличения теплопроводности прозрачного кварца. При 400°С λ плотной керамики составляет 80% от λ прозрачного стекла, при 800°С — всего 47%.

Такое расхождение нельзя объяснить каким-либо существенным отличием в структуре стекла (его кристаллизацией), поскольку оно не обнаруживается рентгеновским и электронно-микроскопическим исследованиями образцов.

Анализ спектрального пропускания керамики и прозрачного плавленного стекла в инфракрасной области

спектра позволил установить, что в диапазоне длин волн от 0,5 до 4,5 мкм керамика имеет малую прозрачность, а стекло пропускает до 90% падающего излучения при равных толщинах образцов.

На рис. 95 для сравнения показаны спектры излучения абсолютно черного тела при разных температурах [185] и спектральное пропускание кварцевого стекла

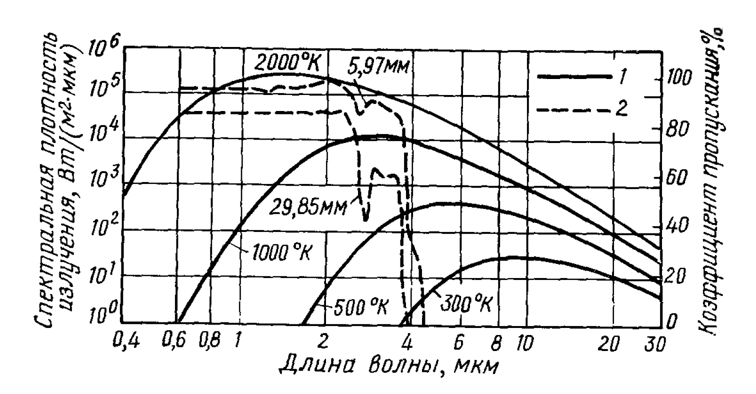


Рис. 95. Плотность излучения абсолютно черного тела (1) и спектральное пропускание прозрачного кварцевого стекла (2) для образцов различной толщины

при комнатной температуре [189]. Видно, что часть энергии излучения в интервале длин волн от 0,5 до 4,5 мкм свободно проникает через прозрачное кварцевое стекло, не создавая перепада температур по толщине образца. Доля такого излучения с повышением температуры увеличивается, поскольку все большая часть энергии нагревателя излучается в диапазоне длин волн от 0,5 до 4,5 мкм.

Наличием сквозного излучения можно объяснить интенсивное увеличение с повышением температуры теплопроводности кварцевого стекла по сравнению с теплопроводностью кварцевой керамики. При низких температурах доля энергии, излучаемой в диапазоне длин волн от 0,5 до 4,5 мкм, мала, и оба материала практически непрозрачны для ИК-излучения. Поэтому изменение теплопроводности этих материалов соответствует теоретически полученным значениям для аморфных материалов. При высоких температурах расхождение обусловлено возрастанием вклада сквозного излучения.

На рис. 96 представлена теплопроводность кварцевой керамики в зависимости от пористости при температурах 100, 500 и 800°С.

Общей закономерностью является снижение теплопроводности с увеличением пористости. Характер снижения теплопроводности при пористости выше 1,5% одинаков для всех трех кривых. Однако в интервале пористости от 0 (прозрачное плавленое стекло) до 1,5% интенсивность снижения теплопроводности зависит от температуры. При 100 и 500°С теплопроводность снижается соответственно на 15 и 21%, а при 800°С уже на 53%. Такое резкое снижение теплопроводности при 800°С не может быть объяснено за счет уменьшения плотности. Для керамических материалов изменение плотности на 1,5% обычно приводит к изменению теплопроводности менее чем на 10%. В данном случае резкое снижение можно объяснить снижением прозрачности материала в инфракрасной области.

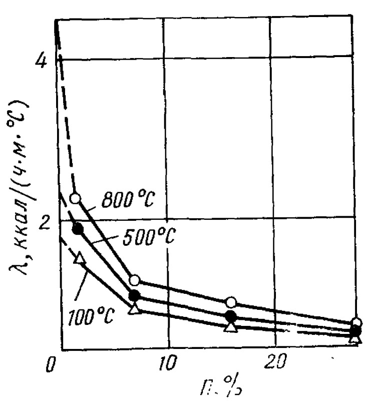


Рис. 96. Теплопроводность кварцевой керамики в зависимости от пористости

Увеличение пористости от 1,5 до 6,8 снижает теплопроводность на 44, 47 и 47% при температурах 100, 500 и 800°С соответственно. Дальнейшее увеличение пористости от 6,8 до 28% обусловливает снижение теплопроводности на 55; 56 и 56% при температурах 100, 500 и 800°С. Аналитическая зависимость теплопроводности от пористости в интервале 1,5—28% с точностью до 8% описывается уравнением

$$\lambda = D\,(1 - 1{,}02\,П^{-0{,}05}), \qquad (72)$$

где D — постоянная, которая зависит от температуры и равна 6,87; 8,7 и 10,4 для 100, 500 и 800°С соответственно.

Значение пористости в уравнении (72) и далее принимается в долях единицы.

В интервале пористости от 6,8 до 28% экспериментальные данные более точно описываются экспонентой.

Так, при 500°С с точностью до 2% данные описываются уравнением

$$\lambda = 1,11 \cdot \exp^{-3,87\,П}. \quad (73)$$

Рассчитанная по известной плотности и экспериментально найденным значениям теплопроводности и теплоемкости температуропроводность кварцевой керамики показана на рис. 97. Характерно, что температуропроводность незначительно зависит от температуры. Вначале она уменьшается с повышением температуры,

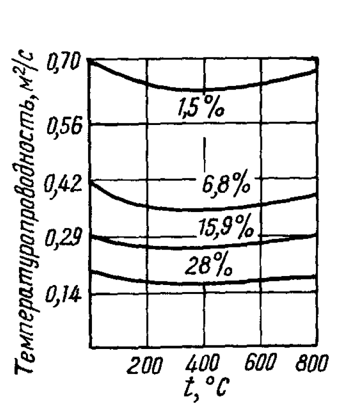


Рис. 97. Температуропроводность кварцевой керамики (цифры на кривых — пористость)

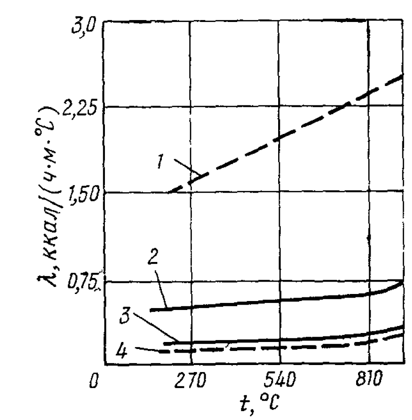


Рис. 98. Зависимость теплопроводности от температуры кварцевой керамики, полученной:
1 — горячим прессованием, $П_и$=5%; 2 — шликерным литьем, $П_и$=15%; 3 — то же, $П_и$=50%; 4 — пенокерамика, $П_и$=75%

достигая при 400°С минимума, а затем возрастает. Минимальное значение всего на 10% ниже максимального, имеющего место для данного диапазона температур при 800°С. Для материала с пористостью 1,5% температуропроводностью при 20°С равна $0,71 \cdot 10^{-6}$, а при 800°С — $0,70 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Значения теплопроводности кварцевой керамики, полученной различными технологическими способами, представлены на рис. 98 [164].

Данные по теплопроводности кварцевой керамики с пористостью 12—15% и содержанием примесей 0,5% приведены ниже [55].

t, °C	150	250	450	550
λ, ккал/(ч·м·°C)	0,28	0,37	0,47	0,49
t, °C	700	850	1000	1100
λ, ккал/(ч·м·°C)	0,53	0,67	0,84	0,97

Интересны представленные на рис. 99 результаты измерения теплопроводности кварцевой керамики при длительном времени измерения, когда происходит ее кристаллизация с переходом из аморфного состояния в поликристаллическое с образованием кристобалита [16]. Для получения полной кристаллизации температура образца поддерживалась в течение шести суток выше 1150°C.

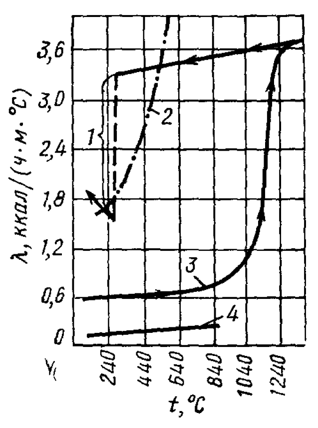


Рис. 99. Изменение теплопроводности кварцевой керамики при наличии фазовых превращений:
1 — α—β -превращение; 2 — кварцевое стекло; 3 — кварцевая керамика; 4 — пенокерамика

До 900°C значения теплопроводности согласуются с ранее приведенными, а выше 900°C теплопроводность резко увеличивается в 5,5 раза по мере образования кристобалита. При снижении температуры образца после высокотемпературной выдержки теплопроводность соответствует таковой для кристобалита, пока не происходит превращения кристобалита в более низкотемпературную кристаллическую модификацию, сопровождающееся скачкообразным снижением теплопроводности в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение теплопроводности по мере снижения температуры до 20°C соответствует общей закономерности изменения теплопроводности кристаллических окислов.

Резкое повышение теплопроводности кварцевой керамики по мере образования кристобалита было обнаружено и одним из авторов данной книги при измерении теплопроводности методом стационарного теплового режима на полом цилиндре.

Температура образцов по условиям измерения после 1000°C увеличилась со скоростью 30—40°C в час. Для одновременного замера теплопроводности по радиусу образца было установлено четыре термопары, что позво-

пило измерить теплопроводность сразу в трех зонах по его толщине. Теплопроводность кварцевой керамики в зоне высоких температур возрастала за это время в три-четыре раза, тогда как в зоне температур ниже 900°C она соответствовала обычной для кварцевой керамики закономерности.

В зависимости от технологии получения кварцевой керамики, в особенности от режима обжига, в ней может иметь место некоторая кристаллизация. Последняя может существенно повлиять на величину теплопроводности и другие структурно чувствительные свойства, хотя уже сейчас имеются технологические режимы, описанные, в частности, в данной книге, которые практически исключают присутствие кристобалита в керамике. Если фактическая температура эксплуатации лежит выше 1100°C, то кристобалит образуется по мере увеличения срока службы изделия. При температурах выше 1650°C кварцевую керамику по этой причине не рекомендуется использовать дольше 5—10 мин, а выше 1100°C — дольше 20 *ч*.

Степень черноты

Тепловое излучение тел обусловлено сложными внутриатомными процессами. Носителями лучистой энергии являются электромагнитные колебания различных длин волн. Спектр и энергия электромагнитных колебаний, излучаемых нагретым телом, зависят прежде всего от атомарного состава, структуры вещества и температуры. Поэтому спектры теплового излучения и поглощения кварцевого стекла и кварцевой керамики должны быть идентичными. Наличие зерновой структуры и пористости кварцевой керамики, конечно, вносит свои поправки, но не изменяет одинаковой для обоих материалов природы теплового излучения, обусловленного физическими внутриатомными процессами в кварцевом стекле.

В качестве характеристик теплового излучения тел приняты спектральная и интегральная степени черноты. Спектральная степень черноты представляет собой отношение энергии излучения тела по данной длине волны к энергии излучения абсолютно черного тела на этой же длине волны при одинаковой температуре. Интегральная степень черноты равна отношению полной

энергии, излучаемой во всем диапазоне длин волн, к полной энергии излучения абсолютно черного тела при этой же температуре. Если данное тело серое, т. е. его спектр излучения строго подобен спектру излучения абсолютно черного тела, выражаемому законом Планка, то спектральная и интегральная степени черноты в этом случае равны между собой, и расчет процессов лучистого теплообмена между телами значительно упрощается.

Кварцевое стекло и кварцевая керамика являются не серыми телами. Второй особенностью кварцевой керамики является ее частичная прозрачность в видимой и ИК-областях спектра. Прозрачные и полупрозрачные материалы имеют две особенности: во-первых, они излучают не только с поверхности тела, но и из глубинных слоев и, во-вторых, спектр их излучения в значительной степени определяется спектром поглощения, хотя закон Кирхгофа для полупрозрачных материалов в обычном виде неприменим.

Следовательно, интенсивность излучения кварцевой керамики, как и кварцевого стекла, будет зависеть не только от температуры и состояния поверхности, но и от толщины образца. Чем толще образец, тем больше у него поглощение, а значит, и большая степень черноты.

В работе [192] отмечается следующая зависимость интегральной степени черноты полупрозрачного материала (оптического стекла) при 1000°С от толщины образца:

Толщина слоя, мм	1,0	3,0	10,0	30,0	100,0
Интегральная степень черноты	0,40	0,57	0,63	0,82	0,9

Из рис. 95 видно, что излучение чистой кварцевой керамики и кварцевого стекла в диапазоне длин волн от 0,4 до 4 мкм будет незначительным, так как поглощение для образцов 5,97 и 29,85 мм составляет при комнатной температуре соответственно 10 и 20%. С увеличением температуры от 20 до 1000°С поглощение возрастает менее чем на 10%.

То, что кварцевая керамика и кварцевое стекло имеют слабое излучение в диапазоне слабого поглощения, было проверено автором экспериментально. Излучение нагретых до 1000°С образцов из чистой кварцевой керамики с пористостью 10—12% и из кварцевого стекла толщиной 10 мм фиксировалось фотоэлектрическим пирометром. В качестве датчика был использован гер-

маниевый фотодиод ФД-К1, имеющий спектральный диапазон чувствительности 0,3—1 мкм и максимум чувствительности при 0,8 мкм. Измерения показали, что степень черноты кварцевой керамики в диапазоне 0,3—1,0 мкм при 1000°С менее 0,1.

Основным фактором, определяющим характер зависимости интегральной степени черноты, является смещение по мере увеличения температуры спектра излучения в сторону более коротких волн, для которых кварцевое

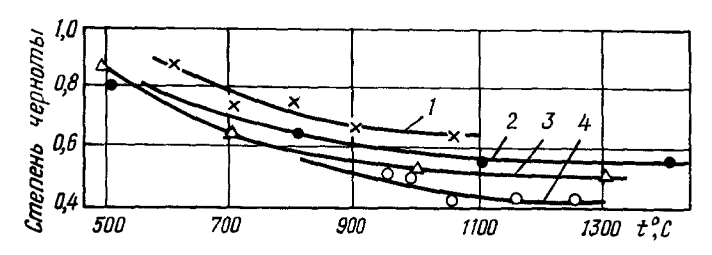


Рис. 100. Температурная зависимость степени черноты материалов: 1 — окись алюминия с пористостью 3%; 2 — легированная двуокисью хрома кварцевая керамика с пористостью 12%; 3 — то же, без легирования; 4 — ситалл кордиеритовой системы

стекло прозрачно (см. рис. 95). Поэтому с увеличением температуры степень черноты должна уменьшаться, что подтверждается экспериментально.

Температурная зависимость степени черноты кварцевой керамики представлена на рис. 100. Измерения проводились на образцах толщиной 2 мм с пористостью 11% [193].

Введение в кварцевую керамику до 3% окиси хрома существенно повышает степень черноты, не оказывая большого влияния на другие свойства. Повышение степени черноты объясняется увеличением поглощения керамики за счет присутствия непрозрачной окиси хрома.

Снижение степени черноты чистой кварцевой керамики до 0,4 наблюдается до 1000°С, а затем она возрастает вплоть до температуры плавления, достигая 0,80. Изменение степени черноты чистой и легированной Cr_2O_3 кварцевой керамики для высоких температур дано на рис. 101 [36].

Введение всего 1—2,5% легирующей добавки обеспечивает увеличение степени черноты кварцевой керамики при температурах выше 1900°С более чем в два раза,

Тот факт, что температура измерения превышает температуру плавления (см. рис. 101), свидетельствует о том, что эксперимент проводился на расплавленном и аблирующем материале.

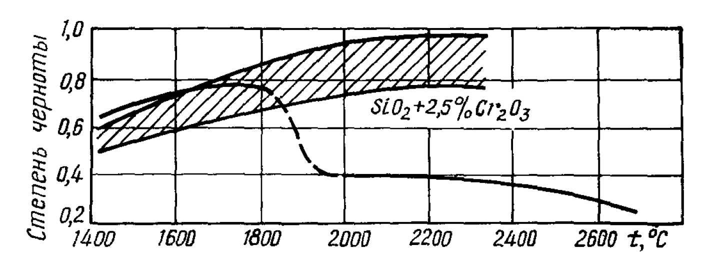


Рис. 101. Степень черноты чистой кварцевой керамики и легированной двуокисью хрома

Спектр излучения аблирующего плавленого кварца приведен на рис. 102, где для сравнения представлены также кривые излучения абсолютно черного тела при разных температурах [194]. Если исходить из того, что температура кипения и абляции кварцевого стекла и кварцевой керамики равна 2800°С, то интегральная степень черноты по данным рис. 102 не превышает 0,4.

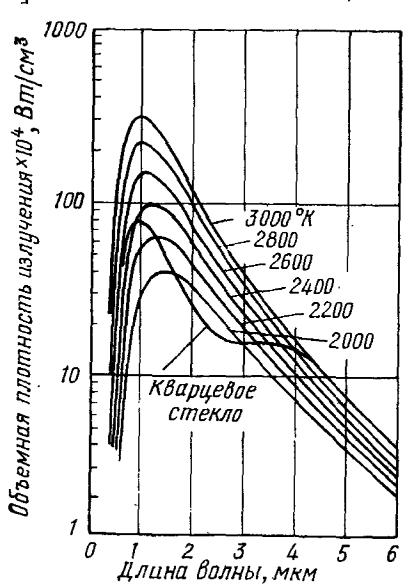


Рис. 102. Спектр излучения аблирующего кварцевого стекла и абсолютно черного тела (цифры на кривых — температура абсолютно черного тела)

Изменение пористости кварцевой керамики может оказать существенное влияние на ее степень черноты, так как у пористых материалов излучающая поверхность более развита. По литературным данным, увеличение шероховатости поверхности ощутимо влияет на степень черноты [195]. Так, для графита с поверхностной по-

ристостью 59% интегральная степень черноты составляла при 1000°К 0,57, а для плотного 0,86 [230]. Однако для кварцевой керамики конкретные данные по зависимости степени черноты от пористости пока отсутствуют.

Коэффициент теплового расширения

При повышении температуры атомы вещества приобретают все большую энергию, и амплитуды их колебаний около равновесного состояния увеличиваются, причем увеличиваются больше в направлении уменьшения межатомных сил. Соответствующее отклонение межатомных расстояний от среднего значения и обусловливает увеличение геометрических размеров между атомами, молекулами и вещества в целом. Дополнительный вклад в сторону уменьшения или увеличения теплового расширения вещества может давать изменение углов связи между атомами.

Величины и удельная значимость этих составляющих и определяют абсолютное значение и температурную зависимость теплового расширения материалов, в частности кварцевого стекла. Так как тепловое расширение материала определяется только изменением состояния атомов и молекул, то тепловое расширение кварцевой керамики должно строго соответствовать тепловому расширению кварцевого стекла. Этим же определяется и тот факт, что тепловое расширение кварцевой керамики, как и других материалов, мало зависят от пористости, влажности и технологических режимов получения.

Измерения, проведенные авторами на образцах кварцевой керамики разной плотности из разных технологических партий, показали, что тепловое расширение кварцевой керамики соответствует тепловому расширению кварцевого стекла с разбросом, не превышающим ошибки измерения. С учетом всего этого в дальнейшем правомерно характеризовать тепловое расширение кварцевой керамики и данными по тепловому расширению кварцевого стекла.

Тепловое расширение вещества характеризуется обычно истинным коэффициентом теплового расширения, т. е. коэффициентом теплового расширения (КТР) при данной температуре, и средним коэффициентом теплового расширения, т. е. коэффициентом теплового рас-

ширения, усредненным на рассматриваемый интервал температур.

Зависимость истинного КТР кварцевого стекла в интервале от 270 до 1200°С, по обобщенным данным работы [196], показана на рис. 103. Отличительной особенностью этой зависимости является ее сложный характер и очень малое значение истинного КТР во всем диапазоне температур — на порядок ниже КТР окисных керамических материалов. В этом отношении кварцевое

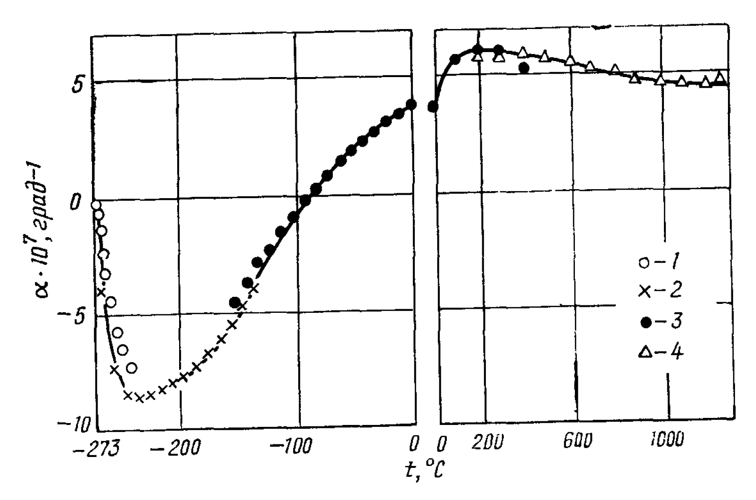


Рис. 103. Зависимость коэффициента теплового расширения кварцевого стекла от температуры:
1 — по данным Уайта; 2 — по данным Гиббонса; 3 — по данным Битти и др.; 4 — по данным Отто и Томаса

стекло и керамика на его основе являются уникальными материалами.

При температуре 200°С коэффициент теплового расширения кварцевой керамики, по нашим измерениям и данным других исследователей, составляет (0,5—0,6) 10^{-6} град$^{-1}$, что соответствует КТР кварцевого стекла при этой температуре.

Для практического пользования в табл. 13 приведены значения истинного КТР кварцевого стекла [196].

В интервале 20—900°С средний коэффициент теплового расширения равен $5 \cdot 10^{-7}$ град$^{-1}$ [202].

На рис. 104 дана кривая теплового расширения кварцевой керамики 7941М [190]. Наблюдаемое резкое уменьшение размеров образца после 1100°С вызвано на-

Таблица 13. **Истинный коэффициент теплового расширения кварцевого стекла**

t, °C	$\alpha\cdot10^7$, $град^{-1}$	t, °C	$\alpha\cdot10^7$, $град^{-1}$	t, °C	$\alpha\cdot10^7$, $град^{-1}$	t, °C	$\alpha\cdot10^7$, $град^{-1}$
0	3,83	100	5,02	250	5,72	350	5,79
25	4,19	150	5,37	300	5,79	400	5,76
50	4,51	200	5,59				

чалом кристаллизации, сопровождающейся появлением кристобалита и резким уменьшением объема вещества. Плотность кварцевого стекла в аморфном состоянии равна 2,202, а кристобалита 2,32 г/см³. Эта разность плотностей вызывает уменьшение геометрических размеров. Абсолютная величина этого изменения зависит от степени кристаллизации керамики, что в свою очередь определяется температурой и временем эксплуатации изделия.

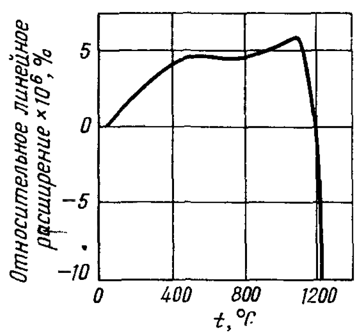


Рис. 104. Расширение кварцевой керамики 7941М при длительном нагреве

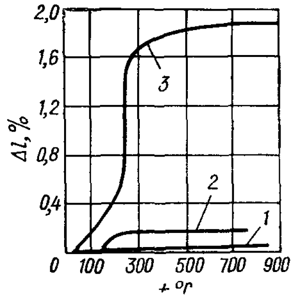


Рис. 105. Тепловое расширение образцов:
1 — кварцевая керамика с пористостью менее 1%, полученая из высокоплотной отливки, обжиг 1350°С — 1 ч; *2* — кварцевая керамика с пористостью 10%, полученная из отливки повышенной пористости, отжиг 1350°С — 1 ч, содержание кристобалита около 10%; *3* — эталон кристобалита

На рис. 105 показано, по [48] тепловое расширение трех видов керамики: содержащей кристобалит (кривая *2*), без него (кривая *1*) и эталона кристобалита (кривая 3). Как следует из рисунка, кристобалитсодержащая керамика (кривая *2*) обладает пониженной по сравнению с эталоном температурой перехода β- в α-кристобалит (170—180°С), что характерно для плохо упорядоченного кристобалита [1- 5].

В ряду случаев в плотноспеченных образцах были замечены отдельные образования кристобалита, которые, однако, не повышали заметно КТР [51]. Как было подтверждено петрографическими исследованиями, этот факт объясняется тем, что вокруг кристобалитных образований в материале образуются определенные разрывы, составляющие по ширине несколько процентов от диаметра кристобалитных включений. Образуются они, по всей видимости, вследствие превращения α- в β-кристобалит, сопровождающегося существенным уменьшением объема. При нагревании же материала обратное превращение β- в α-кристобалит происходит с расширением кристобалитных образований с заполнением мест разрыва без общего удлинения образца. Поэтому только определенное равномерно распределенное количество кристобалита может повысить КТР материала.

Здесь еще раз целесообразно отметить, что переход кварцевого стекла и керамики на его основе из аморфного состояния в кристаллическое при температуре 1100°С не является обязательным фазовым превращением материала. Поэтому при эксплуатации допустимы многократные нагревы и охлаждения кварцевой керамики вплоть до расплавления без появления кристаллических фаз. Практический опыт эксплуатации изделий из кварцевой керамики полностью подтвердил это.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механические свойства кварцевой керамики в большей степени, чем какие-либо другие, определяются ее керамоподобной структурой, в частности зернистым строением и пористостью. Это предопределяет основные закономерности изменения механических свойств от пористости и технологических факторов. Аморфная структура отдельных зерен проявляет себя в температурной зависимости прочности. По данным авторов, микротвердость кварцевой керамики, определяемая в пределах одного зерна, в зависимости от пористости изменяется от 1300 до 2500 кгс/мм^2. Измерение проводилось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 20 г. Твердость плотной (пористость 3%) кварцевой керамики, по Моосу, равна 5,5 [202]. С увеличением пористости до 20% твердость уменьшается в два-три раза. Кроме того, твердость в значительной мере зависит от степени спекания керамики.

Высокая твердость кварцевой керамики затрудняет обработку изделий из нее. Поэтому для обработки приходится применять шлифование с использованием алмазного инструмента. По этой же причине не удается применять токарную обработку каким-либо инструментом.

Прочность при изгибе

По литературным данным, показатели предела прочности кварцевой керамики при изгибе изменяются в интервале 30—800 кгс/см² [15, 18, 19—24, 30, 37, 38, 42—49, 51, 53, 67, 69, 70]. Основной причиной низкой механической прочности кварцевой керамики, исследованной в большинстве работ [12, 13, 16, 19, 20, 37, 38, 42], является малая степень спекания, а также высокая пористость или частичная кристаллизация материала.

В работах отмечается снижение прочности кварцевой керамики по мере увеличения плотности после достижения ее определенного значения. Это обусловлено тем, что для достижения более высоких значений плотности требуются повышенные температуры спекания, что приводит вместе с тем и к увеличению содержания кристобалита. Например, в работе [37] керамика, обожженная при 1150°С, обладала пористостью 16,3% и $\sigma_{изг}$ — 300 кгс/см², при 1250°С соответственно 11,9% и 200 кгс/см², при 1300°С — 9,1% и 100 кгс/см².

Снижение прочности с повышением содержания кристобалита объясняется появлением в процессе обжига и охлаждения внутренних микроструктурных напряжений, обусловленных разностью коэффициентов теплового расширения аморфной и кристаллической фаз.

В работе [12] установлено, что прочность при изгибе кварцевой керамики на основе синтетического кремнезема достигает максимальных значений (300 кгс/см²) при содержании кристобалита до 5%.

На рис. 106 показано изменение прочности кварцевой керамики при изгибе в зависимости от температуры обжига и содержания кристобалита, образовавшегося в процессе обжига. Время обжига для всех температур составляло 2 ч [16].

В условиях эксперимента наблюдалось повышение прочности, хотя содержание кристобалита увеличилось. Это можно объяснить одновременным возрастанием

степени спекания материала, что оказывало более эффективное влияние на прочность, чем появление малых количеств кристобалита.

Таким образом, у кварцевой керамики в случае даже частичной ее кристаллизации не выполняется типичная для других керамических материалов взаимосвязь между пористостью и прочностью. Максимальные значения прочности кварцевой керамики отмечались при следующих значениях пористости: в работе [16] 10—12% ($\sigma_{изг} \leqslant 420$ кгс/см^2), в работе [20] 30—32% ($\sigma_{изг} \leqslant 35$ кгс/см^2), в работе [42] 18—20% ($\sigma_{изг} \leqslant 170$, $\sigma_{сж} = 600$ кгс/см^2), в работах [37, 38] 16—18% ($\sigma_{изг} \leqslant 310$, $\sigma_{сж} = 1500$ кгс/см^2). В связи с малой механической прочностью кварцевой керамики предлагались различные способы ее повышения. В частности, посредством пропитки кварцевой керамики этилсиликатом-40 с последующим его разложением в процессе термообработки удалось понизить пористость материала с 30—32 до 15% с одновременным увеличением $\sigma_{изг}$ с 25—35 до 200 кгс/см^2 [20]. В другой работе [42] посредством пропитки кремнийорганическими смолами пористость была понижена с 18—20 до 12,5—16% с увеличением $\sigma_{изг}$ со 170 до 250 и $\sigma_{сж}$ с 600 до 1000 кгс/см^2.

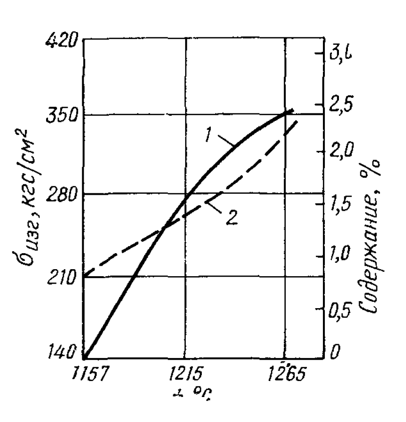


Рис. 106. Изменение прочности кварцевой керамики при изгибе по мере увеличения содержания кристобалита:
1 — прочность; 2 — содержание кристобалита

В дальнейшем для получения кварцевой керамики с повышенными показателями прочности и плотности были предложены другие пути, позволившие получить материал с прочностью и плотностью, близкой к таковой для кварцевого стекла [45—48, 51, 52]. В отличие от предшествующих исследований в указанных работах были достигнуты оптимальные технологические параметры, позволившие получить высокоплотный полуфабрикат на стадии формования и не кристаллизующийся в процессе спекания. При этом существенно и то, что ука-

занные свойства достигаются при низких показателях объемного изменения материала при спекании.

В качестве примера влияния исходной характеристики полуфабриката на прочностные свойства кварцевой керамики на рис. 107 показана зависимость средних значений $\sigma_{изг}$ от пористости материала, полученного из четырех различных партий шликерных отливок [51]. Различные значения пористости материала достигались регулированием температуры спекания в интервале

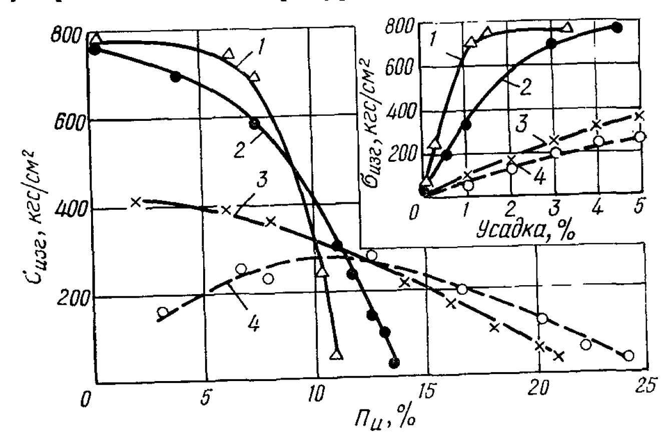


Рис. 107. Зависимость предела прочности при изгибе кварцевой керамики от пористости и линейной усадки при обжиге для материалов, полученных по различной технологии:
1 — одностадийный метод со стабилизацией, среднедисперсный состав, $П_{отл}$ — 11%; 2 — то же, крупнодисперсный состав, $П_{отл}$ — 13,7%; 3 — двустадийный без стабилизации, тонкодисперсный состав, $П_{отл}$ — 22%; 4 — то же, крупнодисперсный состав, $П_{отл}$ =26%

1100—1350°С (при выдержке 1 ч). Там же показана зависимость $\sigma_{изг}$ от показателя усадки при спекании.

Как следует из рисунка, характер изменения $\sigma_{изг}$ от пористости для различных партий существенно отличается. Прочность керамики, полученной на основе отливок с повышенной пористостью и крупным зерновым составом (кривые 3), медленно повышается до $П_и$=10÷12% и в дальнейшем уменьшается. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ при этом не превышают 270 кгс/см². Для отливок тонкодисперсного состава и с несколько меньшей пористостью (кривые 2) наблюдается более резкий рост $\sigma_{изг}$ и более высокие максимальные ее значения (до 420 кгс/см²). Наиболее резкий

рост и высшие показатели $\sigma_{изг}$ отмечаются для керамики, полученной на основе высокоплотных отливок (кривые *3*). С уменьшением пористости отливок до 10% и при среднедисперсном составе (кривая *1*) наблюдается еще более резкое увеличение прироста прочности.

Для всех трех партий материала наблюдается близкая к прямолинейной зависимость $\sigma_{изг}$ от пористости до тех пор, пока пористость обожженного материала не уменьшается вдвое по сравнению с пористостью отливки. В дальнейшем наблюдается или замедленный рост $\sigma_{изг}$ (кривые *1—3*), или ее падение (кривая *4*). Указанная особенность, видимо, обусловлена следующим. Температура спекания, необходимая для достижения низких значений пористости, находится в интервале температур 1300—1400°С, т. е. в области температур возможной кристаллизации. Особенно существенно это сказывается на материале, полученном на основе крупнодисперсных шликерных отливок с повышенной пористостью (кривая *3*). Если для материала, соответствующего кривым *1—3*, пористость менее 5% достигается при температурах 1260—1300°С, то для материала, соответствующего кривой *4*, при 1350—1400°С. Это и обусловливает существенную кристаллизацию материала и, как следствие, падение ее прочности.

Характерно то, что для керамики, полученной из высокоплотных отливок, высокие значения прочности достигаются при малых показателях огневых усадок. Как следует из рис. 107, даже при усадке 1% для материала, соответствующего кривой *1*, достигается прочность 640 кгс/см^2. В то же время материал на основе менее плотных отливок (кривые *3, 4*) при усадке 1% обладает прочностью 50—90 кгс/см^2. Аналогичная зависимость проявляется и при других величинах усадок.

Показаная на рис. 107 зависимость $\sigma_{изг.}$ — $П_и$ является закономерной для случая, когда образцы с повышенной пористостью получены двустадийным методом без стабилизации. Если же образцы с повышенной пористостью получены посредством литья из коагулированных (добавкой кислоты до pH=1÷2) предварительно стабилизированных суспензий, то зависимость $\sigma_{изг.}$ — $П_и$ для них существенно отличается.

Так, например, на основе среднедисперсной предварительно стабилизированной, высокоплотной (ρ_c= =1,91 г/см^3) суспензии, отливки из которой имели

$П_{отл}=11\%$ были получены образцы с исходной пористостью 20%*. Образцы, спеченные до пористости 16,5%, имели при этом $\sigma_{изг}=400$, а до $П_и=13\%$ — 700 кгс/см².** При дальнейшем спекании (уменьшении пористости) прочность несколько уменьшалась вследствие начальной кристаллизации. Характерно, что указанные образцы при равной прочности с образцами на основе высокоплотных отливок обладали меньшими на 20—40% значениями модуля упругости. Последнее может представить существенный интерес для получения кварцевой керамики с повышенной термостойкостью.

Способность керамики упрочняться в процессе спекания в зависимости от величины огневой усадки или, что эквивалентно, от уменьшения пористости, можно оценить посредством удельного прироста прочности $\sigma_{уд}$ из соотношения

$$\sigma_{уд} = (\sigma_{кон} - \sigma_{исх})/\Delta П_и, \quad (74)$$

где $\sigma_{кон}$, $\sigma_{исх}$ — соответственно конечная и исходная прочность керамики в рассматриваемом интервале пористости $П_и$. Например, для кривых, показанных на рис. 107, $\sigma_{уд}$ в интервале уменьшения пористости на 6% (усадка 2%) составляет: для кривой *1* — 135, для кривой *2* — 96, кривой *3* — 30, кривой *4* — 20 кгс/см².

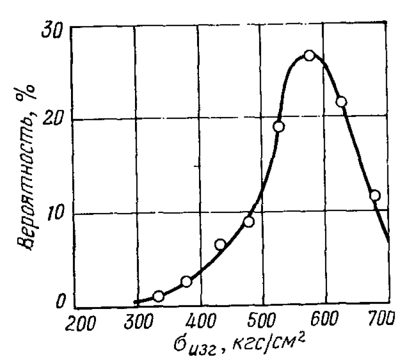


Рис. 108. Вероятностное распределение предела прочности при изгибе кварцевой керамики с истинной пористостью 7±1% в крупногабаритном изделии

Как и для других керамических материалов [203], для кварцевой керамики наблюдается существенный разброс значений прочности в одной партии. Кривая вероятностного распределения предела прочности при изгибе, построенная по значениям $\sigma_{изг}$ 100 образцов, показана на рис. 108. Как следует из рисунка, кривая несимметрична. На меньшие значения проч-

* Для этого суспензии перед литьем коагулировались до pH=1,5.

** Исследование проведено авторами совместно с Е. И. Суздальцевым.

ности по сравнению с наиболее вероятным (570 кгс/см²) приходится большее число образцов.

Одной из характерных особенностей кварцевой керамики, по сравнению с другими керамиками, является увеличение значений прочности с ростом температуры, что было отмечено или исследовано в целом ряде работ [16, 18, 37, 69, 70]. Известно [90], что прочность прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла возрастает от значений 1100 и 450 кгс/см² при 20°С до 1420 и

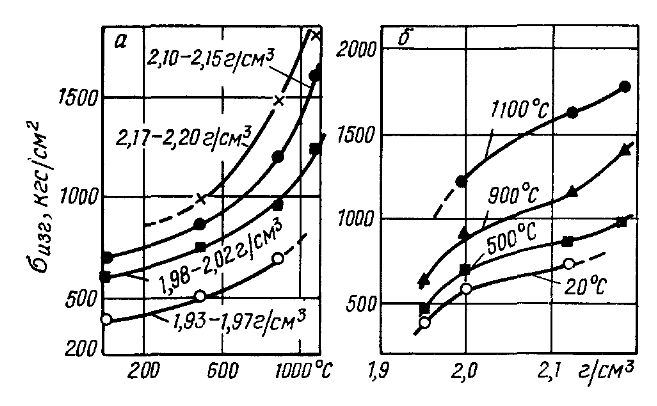


Рис. 109. Зависимость предела прочности кварцевой керамики при изгибе от температуры (*а*) и плотности (*б*)

550 кгс/см² при 800°С; 1700 и 650 кгс/см² при 1200°С соответственно.

Температурная зависимость прочности при изгибе в зависимости от пористости (плотности) кварцевой керамики, полученной из высокоплотных шликерных отливок, исследовалась в работе [69]. Прочность при этом исследовалась на образцах с кажущейся плотностью 1,95; 2,00; 2,12; 2,19 г/см³ при 20, 500, 700 и 1100°С по методике [217]. Из рис. 109 видно, что с увеличением кажущейся плотности предел прочности при изгибе при всех температурах испытаний закономерно возрастает. Особенно резкое возрастание прочности при изменении кажущейся плотности от 1,95 до 2,00 г/см³ связано, по-видимому, с тем, что образцы, имеющие плотность 1,95 г/см³, фактически почти не подвергались процессу спекания в обжиге; плотность исходных отливок колеблется в пределах 1,90—1,94 г/см³, т. е. весьма близка к плотности образцов, обожженных при 1180°С

(1,93—1,97 г/см³). Из рис. 110 видно, что и при значениях плотности выше 2,10 г/см³ наблюдается рост прочности, что соответствует обычной закономерности для различных керамических материалов, у которых прочность возрастает с уменьшением пористости вплоть до нулевого значения последней [203].

С увеличением температуры испытаний значение предела прочности при изгибе возрастает. По мере увеличения плотности образцов рост их прочности, вызываемой повышением температуры испытаний, становится все более значительным. Для высокоплотной керамики при 1100°С достигаются значения $\sigma_{изг}$, равные 1750 кгс/см², а для прозрачного кварцевого стекла при этой же температуре — 1650 кгс/см². Увеличение прочности кварцевой керамики можно объяснить, если учесть, что она состоит из отдельных зерен стекла. Для стекла же нет четко выраженной границы начала вязкого течения при повышении температуры. Переход из твердого состояния в жидкое проявляется в непрерывном снижении вязкости с ростом температуры. И поэтому наблюдаемое увеличение прочности кварцевой керамики с повышением температуры можно объяснить возрастающей ролью вязкого течения материала, в первую очередь по границам зерен в местах воздействия больших локальных напряжений. Благодаря аморфной структуре допустимы большие микродеформации, которые в кристаллических зернах обычно вызывают появление трещин. Это обусловливает снижение концентрации напряжений на стыках зерен уже при температурах 400°С и повышает предел прочности. При дальнейшем повышении температуры вязкое течение проявляется уже в самих зернах и наблюдается общее деформирование нагружаемого образца [70].

Прочность при сжатии

В зависимости от технологических параметров и пористости прочность кварцевой керамики при сжатии изменяется от 500 до 6000 кгс/см². Зависимость прочности при сжатии от температуры обжига (в интервале 1210—1270°С) изучена как при спекании в вакууме, так и в воздушной среде [42]. Установлено, что $\sigma_{сж}$ достигает максимальных значений 5000 кгс/см² при спекании в воздушной среде и 6000 кгс/см² — в вакууме. При этом

плотность материала, спеченного в вакууме, была значительно большей (до 2,15 г/см³).

Прочность пенокварцевой керамики при сжатии в интервале пористости 70—85% находится в пределах 30—60 кгс/см² [41].

В работе [70] была изучена температурная зависимость прочности при сжатии и изгибе на кварцевой керамике с $П_{ист}=8\%$. Прочность при сжатии определялась на кубиках с ребром 6 мм, скорость нагружения составляла 3 мм/мин. Прочность при изгибе определена по ГОСТ 5458—64. Результаты исследований приведены на рис. 110. Из рисунка следует, что до 600°С $\sigma_{сж}$ увеличивается слабо, а затем интенсивно нарастает.

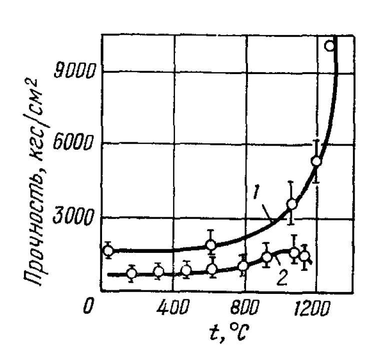


Рис. 110. Зависимость прочности кварцевой керамики с пористостью 8% от температуры при испытаниях на сжатие (*1*) и изгиб (*2*)

$\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ до 600°С изменяются подобно и соотношение между ними выражается уравнением:

$$\sigma_{сж} = A\,\sigma_{изг} + B, \tag{75}$$

где $A=1,2$; $B=890$ кгс/см².

Следует отметить, что принятая при определении $\sigma_{сж}$ сравнительно малая скорость нагружения способствовала существенному деформированию образцов при испытании. При этом образцы, испытанные при 1100°С, оказались трапецеидальными, а при 1300°С — превращались в «лепешки». При этом происходило и дополнительное спекание (вплоть до нулевой пористости), т. е. имел место как бы процесс горячего прессования.

Прочность при растяжении

В связи с методическими трудностями измерение прочности при растяжении хрупких керамических материалов производится редко. Не является исключением в этом отношении и кварцевая керамика. Поэтому данные по ее прочности при растяжении крайне редки.

Прочность кварцевой керамики при растяжении изучалась на образцах с пористостью материала 8—12%*. Испытания велись по методу «хрупких колец» [218], исключающему неосевые усилия. Размер колец при этом находился в пределах: по диаметру 200—350 мм, высоте 10 мм, толщине стенки 5—10 мм. Параллельно определялась прочность образцов при поперечном изгибе. Значения прочности керамики при растяжении колебались в пределах 190—260 кгс/см², прочности при изгибе 220—320 кгс/см². Прочность материала при растяжении составила 75—85% от прочности при изгибе. Это очень высокое и необычное для керамических материалов соотношение. Чаще всего прочность керамики при растяжении в три-четыре раза меньше ее прочности при изгибе.

С увеличением температуры прочность кварцевой керамики при растяжении также возрастает [16, 18, 176, 177]. О характере зависимости можно судить, по данным работы [176, 177]: при 26, 500 и 1000°С прочность керамики при растяжении соответственно равна 112; 126 и 184 кгс/см².

Длительная прочность

Существенной характеристикой керамики является ее прочность при продолжительных нагружениях (длительная прочность). Последнюю исследовали в работе [69]. Испытания проводились при температурах 700 и 1000°С при изгибающих напряжениях до 105 кгс/см² по методике и на установке, описанной в работе [219]. В процессе испытания определялась длительная прочность (время до разрушения при постоянной нагрузке) и соответствующая величина деформации (прогиб). Испытания проводились на образцах с размерами 7×4×70 мм³. На основании предварительно установленных значений кратковременной прочности при выбранных температурах были рассчитаны величины нагрузки, составляющие 60, 50 и 40—35% от разрушающей для каждой температуры. Испытания проводились на образцах с пористостью 1 и 10%. Полученные результаты представлены в табл. 14 [69].

---

* Неопубликованные данные Н. В. Титова.

Таблица 14. **Время до разрушения и прогиб в зависимости от плотности керамики и температуры испытания**

Пористость, %	Предел прочности при изгибе (20°С), кгс/см²	Температура испытания, °С	Предел прочности при изгибе, кгс/см²	Прикладываемая нагрузка			Время до разрушения мин	Величина прогиба мм
				кгс/см²	% по отношению			
					к σ_0	к σ_T		
1	700	700	1130	565 680	50 60	80 97	2,5 Сломался сразу	0,1
1	700	1000	1740	700 900	40 52	100 130	26 5—13	0,25 0,2— —0,3
10	550	700	800	440 480	55 60	80 90	1320 720	0,32 0,35
10	550	1000	1150	400 550 100	35 50 60	75 100 130	1520 960 13	2,19 2,5 0,22

Проведенные испытания показали, что при относительно равных нагрузках длительная прочность и величина прогиба выше у образцов с пористостью 10%. С повышением нагрузки длительная прочность уменьшается при всех значениях пористости образцов и температурах испытания. Соответствующие величины прогиба либо остаются постоянными, либо несколько падают.

С увеличением температуры испытания длительная прочность уменьшается у пористых образцов, а у плотных образцов наблюдается некоторое ее увеличение. Это явление, вероятно, связано с тем, что для пористых образцов способность к пластической деформации и соответствующей релаксации локальных напряжений проявляется при более низких температурах, поэтому возникающие в материале напряжения успевают релаксировать. Кроме того, нагрузка для плотных образцов более высокая по отношению к прочности материала при температуре 20°С. Величина прогиба в момент разрушения с ростом температуры испытания в целом возраста-

ет как у пористых, так и у плотных образцов. Установлена связь между временем до разрушения (длительная прочность) и величиной приложенного напряжения, которая практически не зависит от пористости образцов и даже температуры испытания (рис. 111) в исследованных пределах этих параметров.

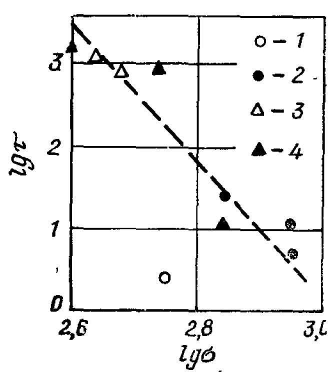


Рис. 111. Зависимость времени до разрушения τ от напряжения σ:
1 — пористость 1%, температура 700°С; 2 — то же, 1% и 1000°С; 3 — то же, 10% и 700°С; 4 — то же, 10% и 1000°С

Для определения максимальной температуры службы при длительной эксплуатации в работе [69] было проведено исследование процесса «старения» кварцевой керамики. Испытания проводились на образцах с плотностью 1,96—2,00 и 2,14—2,16 г/см³ при температурах до 1150°С в течение 50 ч (табл. 15).

Как видно из приведенных данных табл. 15, у образцов с различной плотностью после термообработки при 1100°С практически не изменились показатели плотности, пористости, прочности, а также внешний вид. Дилатометрические, рентгеновские исследования, а также метод ИК-спектроскопии показали отсутствие структурных изменений после термообработки при 1100°С в течение 50 ч.

Таблица 15. **Изменение свойств кварцевой керамики после «старении» в течение 50 ч**

Температура, °С		Кажущаяся плотность, г/см³		Пористость, %		Предел прочности при изгибе, кгс/см²	
обжига	термообработки (старения)	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
1200	1100	1,98	2,00	10	10	350	350
	1150	1,98	2,12	10	4	350	—
1320	1100	2,15	2,16	3	2,5	700	700
	1150	2,16	2,15	2,5	3	700	—

Примечание. При температуре 1100°С внешний вид образцов после старения не меняется, при 1150°С наблюдаются сколы, трещины, чешуйчатая поверхность.

В результате термообработки при 1150°C у пористых образцов отмечено дополнительно спекание, образование сколов и трещин, резкое падение прочности вплоть до разрушения. У более плотных образцов наблюдается разрыхление наружного слоя и отделение чешуек с поверхности. Дилатометрическое исследование показало, что на плотных образцах коэффициент линейного расширения не изменялся, что свидетельствует об отсутствии изменений во внутренних слоях. Рентгенограммы и ИК-спектры, снятые с поверхностного слоя, показали явное наличие кристобалита. Следовательно, природа «старения» кварцевой керамики заключается в кристаллизации. Этот процесс протекает вначале на поверхности образцов и лишь при весьма длительном времени старения может распространиться на внутренние слои.

Модуль упругости

Кварцевая керамика, как и большинство других ее видов и стекол, является при комнатной температуре хрупким материалом, для которого полностью справедлив закон Гука. При нулевой пористости модуль упругости кварцевой керамики соответствует значению модуля кварцевого стекла, равного $0{,}71 \cdot 10^6$ кгс/см^2 [202]. С увеличением пористости модуль упругости может уменьшаться на порядок.

Зависимость модуля упругости от пористости кварцевой керамики была исследована авторами при комнатной температуре динамическим (кривая *1*) и статическим (кривая *2*) методами на образцах 120×20×3 мм [45]. Полученные экспериментальные данные для образцов с пористостью 1,5; 8,6 и 18,2% представлены на рис. 112. Исходная пористость сырца составляла 22—26%. Кривая *3* на рис. 112 соответствует изменению статического модуля упругости образцов с исходной пористостью сырца 13—15%. Кривые *2* и *3* значительно отличаются по величине статического модуля упругости при одних и тех же значениях пористости. Это можно объяснить разной степенью спекания образцов. Под степенью спекания в данном случае понимается показатель, определяющий, насколько полно происходит процесс срастания и скрепления отдельных зерен стекла друг с другом. В частности, у необожженного материала каждое зерно

не скреплено с соседними, кроме сил трения, и поэтому он характеризуется нулевой степенью спекания.

Для получения в спеченном материале одинаковой пористости при меньшей плотности исходной отливки необходима большая степень спекания. С повышением степени спекания зерна образуют монолитный плотный каркас, тогда как малая степень спекания допускает

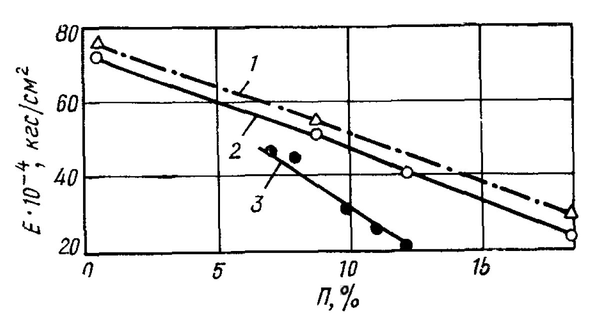


Рис. 112. Зависимость динамического (1) и статического (2) модулей упругости от пористости кварцевой керамики с исходной пористостью отливок 22—26% и статического модуля (3) при пористости отливок 13—15%

некоторую свободу перемещения зерен по границам. Степень спекания для исследовавшихся образцов регулировалась за счет изменения температуры от 1100 до 1350°С при постоянном времени обжига (1 ч).

Кривые *1* и *2* с точностью до 5% описываются линейным уравнением

$$E = E_0\,(1 - 4\,П), \qquad (76)$$

где E и E_0 — модули упругости при пористости П и нулевой.

Значения пористости в уравнении взяты в относительных объемных долях. Увеличение пористости на 1% вызывает снижение модуля упругости на 4% в диапазоне пористости от 0,5 до 18%.

Значения динамического модуля упругости, определенного резонансным методом на тех же образцах, оказались на 5—10% выше статического. Его зависимость от пористости также описывается уравнением (76), но $E_0 = 0{,}74 \cdot 10^6$ кгс/см².

Полученная линейная зависимость модуля упругости согласуется с данными для других видов окисной керамики, но расходится с данными работы [30], в которой отмечается степенная зависимость модуля упругости

кварцевой керамики от пористости. Это расхождение может быть обусловлено тем фактом, что для получения образцов с разной пористостью были взяты исходные отливки разной плотности. Полученная в этом случае зависимость модуля упругости от пористости обожженных образцов из кварцевой керамики дана на рис. 113 [36].

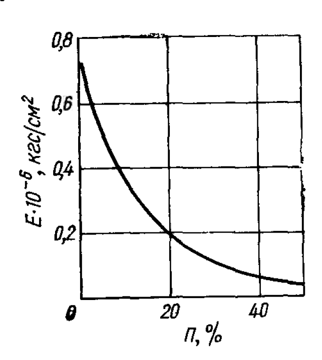


Рис. 113. Влияние пористости на модуль упругости кварцевой керамики

Интересно отметить, что значение статического модуля упругости кварцевой керамики, как и других видов керамики, ощутимо зависит от геометрии исследуемых образцов. Нами было проведено сравнение результатов изменения модуля упругости на образцах 120×20×5 мм и 120×20×3 мм. Чтобы обеспечить идентичность материала образцов после четырехкратных замеров образцы с толщиной 5 мм были обработаны до толщины 3 мм. Оказалось, что статический модуль упругости, определенный на 5-мм образцах, на 11—14% выше, чем на 3-мм.

Повышение влагосодержания образцов вплоть до полной пропитки водой не приводило к ощутимому изменению их модуля упругости.

Температурная зависимость динамического модуля упругости была исследована на тех же образцах, что и зависимость статического и динамического модулей упругости от пористости. Снижение динамического модуля упругости до 800°С не обнаружено.

По модулю сдвига кварцевой керамики данных не опубликовано, однако его можно рассчитать из значений модуля упругости при одноосном растяжении или сжатии и коэффициента Пуассона по известному соотношению

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}. \quad (77)$$

Коэффициент Пуассона

Коэффициент Пуассона характеризует отношение деформации материала в направлении, перпендикулярном действующей нагрузке, к деформации в параллельном нагрузке направлении при одноосном растяжении или

сжатии. Для высокоплотной кварцевой керамики коэффициент Пуассона равен его значению для кварцевого стекла и составляет 0,168 [205].

Для кварцевой керамики с пористостью 16% приводится значение коэффициента Пуассона 0,17 [204], что хорошо согласуется с данными для плотной керамики и стекла.

По сравнению с другими керамическими материалами кварцевая керамика имеет несколько меньший коэффициент Пуассона, что в некоторой мере повышает ее термостойкость.

Пластическая деформация

Как уже отмечалось, кварцевая керамика, являясь аморфным материалом, не имеет четко выраженной температуры плавления, и ее необратимая деформация должна плавно возрастать с ростом температуры по мере уменьшения вязкости кварцевого стекла, изменение которой было показано ранее. В твердом состоянии аморфное вещество имеет коэффициент динамической вязкости более 10^{13} — 10^{14} *П* [201] .

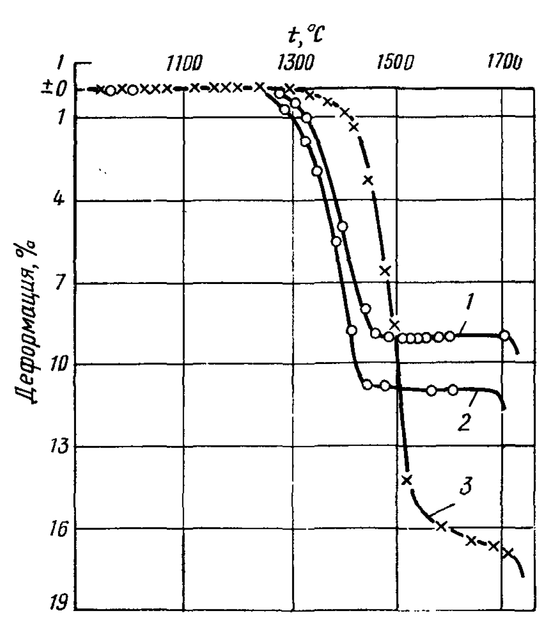


Рис. 114. Кривые деформации образцов под нагрузкой 2 кгс/см²

1, 2 — при плотности 1,90—1,92 г/см³ (два параллельных испытания); *3* — при плотности 2,15—2,17 г/см²

С увеличением пористости эффективная вязкость уменьшается. В диапазоне температур 1100—1700°С поведение кварцевой керамики под действием напряжений в 2 кгс/см² по методике [220] исследована в работе [69]. Полученные кривые деформации показаны на рис. 114. Характер кривых деформации аналогичен для образцов разной пористости. Наиболее интенсивно деформация наблюдается от 1300 до 1500°С, а затем почти прекращается до размягчения при 1700°С. Прекращение деформации после 1400°С объяснено образованием при этих температурах кристобалита.

В работе [69] была изучена также зависимость скорости ползучести при изгибе кварцевой керамики с пористостью от 3 до 10% в диапазоне температур 950—1450°С в инертной среде. Образцы имели размеры 7×7×70. Результаты измерений представлены на рис. 115.

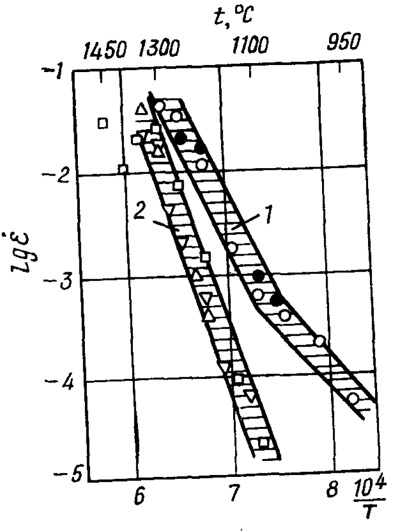


Рис. 115. Температурная зависимость скорости ползучести при плотности: 1 — 2,00 г/см³; 2 — 2,10—2,15 г/см³; заштрихованная зона — разброс данных для разных образцов

По этим экспериментальным данным энергия активации оценена в 110 и 150 ккал/моль для керамики с пористостью 5—10 и 2,5%. Рассмотренные выше исследования отражают характер поведения кварцевой керамики. Однако они проводились при очень малых напряжениях и не позволяют рассчитать поведение материала в реальных условиях эксплуатации, поскольку для этого необходимы данные по ползучести при одноосном растяжении и сжатии.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

В связи со стремительными темпами развития ядерных реакторов, ракетной техники и энергетических установок все более остро стоит проблема температурных

напряжений, возникающих в материалах. Этот все возрастающий интерес к относительно старой проблеме обусловлен необходимостью повышения эффективности установок за счет повышения рабочих температур и удельных тепловых нагрузок.

Из множества материалов условия работы установки выделяют, как правило, узкоограниченный ряд. Однако неизменным требованием к большинству материалов для современной техники является хорошая сопротивляемость температурным напряжениям. Эта характеристика матералов, которая раньше интересовала только узкий круг специалистов огнеупорной промышленности, и требовала в крайнем случае лишь увеличения продолжительности процессов, сейчас все более заявляет о себе и становится важнейшим фактором, принципиально определяющим возможность использования данного материала в современной технике.

Кварцевая керамика по термостойкости является уникальным материалом. Ее термостойкость превышает даже термостойкость кварцевого стекла, являющегося в этом отношении эталоном. Если термостойкость кварцевого стекла составляет 800—1000°С по ГОСТ 11103—64, то термостойкость кварцевой керамики по этому методу вообще определить не удается из-за отсутствия разрушения даже при оплавлении.

Термостойкость не является обычным свойством материала, как например, теплоемкость или коэффициент термического расширения, а является комплексной характеристикой материала и конструкции. Теоретический анализ тепловых напряжений для стационарных и нестационарных температурных полей показал, что термостойкость тем лучше, чем ниже коэффициент термического расширения, модуль упругости, и чем выше прочность, теплопроводность и пластичность.

Из конструктивных факторов на термостойкость влияют форма и размер изделия, состояние поверхности и условия теплообмена в условиях эксплуатации или испытаний.

Чрезвычайно высокая термостойкость кварцевой керамики, как и кварцевого стекла, обусловлена ее низким коэффициентом теплового расширения, являющимся по физической сущности первопричиной тепловых напряжений.

В табл. 16 приведены для сравнения расчетные значе-

Таблица 16. **Расчетные критерии термостойкости материалов**

Материал	R			R_1		
	при температуре, °С			при температуре, °С		
	100	400	1000	100	400	1000
Кварцевое стекло	2500	2400	—	9,5	10,1	—
Окись:						
алюминия	37	36	40	2,7	1,1	0,60
бериллия	33	31	14	17,3	6,9	0,69
магния	22	24	26	1,9	0,94	0,45
Двуокись:						
тория	51	47	37	1,3	0,66	0,30
циркония	66	62	53	0,31	0,30	0,29
Натрий-известковое стекло .	93	94	—	0,38	0,42	—

ния первого и второго критериев термостойкости для основных видов окисной керамики [203].

В отличие от монолитного кварцевого стекла кварцевая керамика состоит из отдельных зерен, сцепление которых друг с другом можно регулировать степенью спекания, получая как жесткий прочно спаянный каркас зерен, так и слабо связанные друг с другом зерна. Наличие зернистого строения и пор ограничивает распространение случайных трещин и способствует их локализации. Поэтому термостойкость кварцевой керамики больше термостойкости кварцевого стекла и изменяется в зависимости от пористости и степени спекания.

Экспериментально термостойкость кварцевой керамики была исследована совместно с В. Г. Веревкой. Метод определения термостойкости путем сбрасывания нагретого образца в воду оказался неприемлемым, так как образец не удавалось разрушить. Поэтому были разработаны специальные методики, позволяющие провести испытания при воздействии высокоинтенсивных потоков. Одна из методик заключается в облучении исследуемого образца кварцевой керамики в фокусе концентратора лучистой энергии, состоящего из двух параболических зеркал диаметром 900 мм, установленных соосно и навстречу друг другу [197].

В фокусе одного из них горит угольная дуга мощностью 18 кВт, а в фокусе другого помещается образец. Пластинчатые жалюзи, установленные между зеркалами, позволяют частично или полностью закрыть поток лучистой энергии, направляемой на образец. Термостой-

кость исследована на образцах в виде квадратных пластин со стороной 60 и толщиной 10 мм. Пористость образцов изменялась от 5 до 14%.

Распределение мощности теплового излучения по радиусу облучаемого пятна при разных расстояниях от фокальной плоскости дано на рис. 116. Максимальный

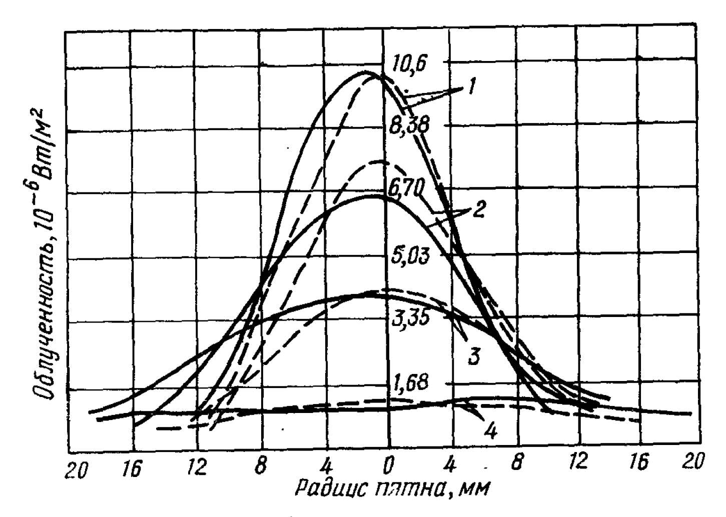


Рис. 116. Распределение облученности в рабочем пятне при расположении облучаемого объекта в фокусе (*1*) и выведении его из фокуса на 5 мм (*2*), 10 мм (*3*) и 20 мм (*4*)

тепловой поток в центре фокальной плоскости составляет $8\cdot10^6$ ккал/(ч·м²). В процессе испытаний на заранее установленный в фокусе образец кварцевой керамики, имеющий комнатную температуру, направлялся тепловой поток от дуги излучателя. Сам образец воспринимал тепловой поток в $(3-6)\cdot10^6$ ккал/(ч·м²), так как степень его черноты была равна 0,4—0,7 в зависимости от пористости и наличия легирующих добавок.

Ни одного образца из кварцевой керамики разрушить при таком термоударе не удалось, в то время как образцы из ситаллов ТА-217 и АС-370, чистой окиси алюминия и высокоглиноземистой керамики ГБ-7 разрушились соответственно через 10; 42; 23,5 и 51 с. Максимальный тепловой поток для всех образцов составлял $0{,}8\cdot10^6$ ккал/(ч·м²). Чтобы исключить влияние степени черноты образцов, на их облучаемую поверхность наносили покрытие из дисилицида молибдена,

Когда образцы кварцевой керамики помещали строго в фокальную плоскость, то примерно через 30 с после начала облучения наблюдали оплавление и интенсивную сублимацию материала. Расплавленный материал не стекает, а сразу сублимирует. Выше края кратера образуется налет в виде белого порошка. К моменту начала плавления и сублимации температура в центре противоположной стороны не превышала 150—200°С, а на периферии — 70—100°С.

Термостойкость кварцевой керамики была также исследована путем сбрасывания образцов в расплавленный алюминий или баббит марки Б-83.

Образцы состояли из двух пластин толщиной 10—14 мм каждая. Размер сторон колебался от 60 до 140 мм. При испытаниях пластины склеивались по всей плоскости соприкосновения, или по кромке на 15—30 мм от

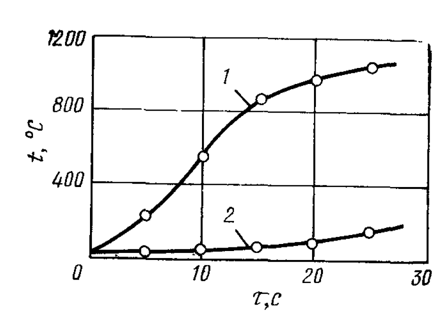


Рис. 117. Изменение температуры образца в процессе нагрева:
1 — вблизи поверхности; 2 — в центре образца

торцов. Это позволяло изменять напряженное состояние пластин на внутренней поверхности. Склеивание осуществлялось клеями, в частности ВК-13 или высокотемпературными цементами типа ВЦ-1.

В качестве расплава первоначально был использован алюминий. Его температура повышалась от опыта к опыту с 1200 до 1740°С. Начальная температура образцов соответствовала комнатной.

Время выдержки образцов в расплаве изменялось от 13 до 70 с. На рис. 117 показаны экспериментальные кривые изменения температуры образца на расстоянии 0,5 и 9 мм от наружной поверхности. Первоначальная температура расплава 1680°С. Образец был склеен из двух пластин с пористостью 11,3% и толщиной по 10 мм. Максимальный перепад достигал 900°С на 8,5 мм толщины.

Кривые рис. 117 одновременно характеризуют также отличные теплоизоляционные свойства кварцевой керамики. Ни один из испытывавшихся образцов не разрушился. На их поверхности наблюдалась точечная кристаллизация, поверхностные слои после выдержки в

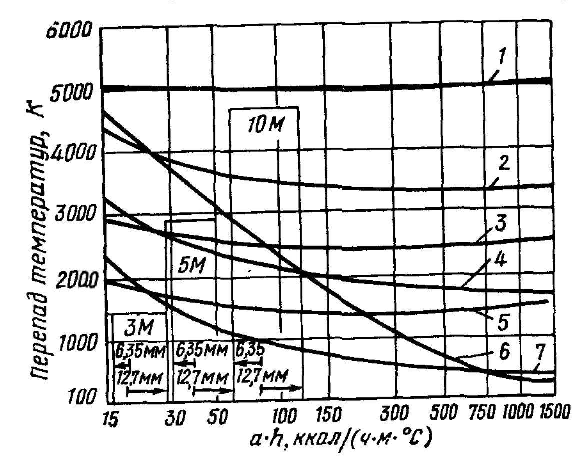


Рис. 118. Устойчивость керамических материалов к термоудару:
a — толщина пластины; *h* — коэффициент теплообмена с окружающей средой: *1* — кварцевая керамика; *2* — Si_3N_4; *3* — рейкерам III; *4* — BN (горячепрессованный); *5* — пирокерам 9606; *6* — BeO; *7* — Al_2O_3

расплаве остекловывались. На внутренней поверхности и с торцов при температурах расплава выше 1600°С появлялись сетки мелких поверхностных трещин. Сквозных трещин не было.

Подогрев образцов перед окунанием в расплав алюминия до 300—400°С, чтобы исключить появление на их поверхности корки застывшего алюминия, снижающей теплоотдачу, также не приводил к разрушению.

Увеличение толщины каждой из двух пластин до 20 мм только увеличивало остекловывание на поверхности. Разрушения образцов не наблюдалось при выдержках до 70 с. Большие выдержки вызывали локальную поверхностную кристаллизацию и сколы в этих местах.

Только применение в качестве расплава баббита, дающего повышенный коэффициент теплоотдачи, и предварительного подогрева образцов до 160—180°С позволило получить полное разрушение образцов высокоплотной кварцевой керамики с закрытой пористостью

в несколько процентов. Образцы имели матовый вид непрозрачного кварцевого стекла. Температура баббита в этом случае достигала 1660°С. Потрескивание было слышно как при погружении в ванну, так и при охлаждении. Время до полного разрушения 13 с.

Образцы кварцевой керамики с пористостью выше 10% довести до разрушения не удалось независимо от их толщины, времени выдержки и температуры расплава.

Таким образом, из результатов экспериментального исследования термостойкости по двум вышеописанным методам следует, что кварцевая керамика с пористостью выше 10% не разрушается от тепловых напряжений, независимо от величины перепада температуры по толщине образцов.

Такая высокая термостойкость, помимо низких значений коэффициента теплового расширения и модуля упругости объясняется также и тем, что уже при температурах выше 1100°С имеет место релаксация возникающих тепловых напряжений за счет пластической деформации нагретых слоев материала. Перепады же температур до 1100°С кварцевая керамика выдерживает за счет низких значений коэффициента теплового расширения и модуля упругости.

В работе [15] описан эксперимент, в котором на цилиндрические образцы из кварцевой керамики диаметром 1,27 см направлялась струя кислородноводородного двигателя. Скорость струи в 2,5 раза превышала скорость звука, а тепловой поток на торце образца достигал $11{,}7 \cdot 10^6$ ккал/(ч·м^2). При таких условиях эксперимента нагреваемый торец образца сразу плавился, и происходила абляция материала. Разрушения за счет тепловых напряжений также не наблюдалось, хотя противоположная сторона стержня имела комнатную температуру.

На рис. 118 дано сравнение устойчивости к термоудару кварцевой керамики и других радиопрозрачных материалов, пригодных для антенных обтекателей летательных аппаратов [36]. На оси ординат даны величины максимального перепада температур, который может выдержать материал без разрушения в зависимости от интенсивности теплообмена с окружающей атмосферой, характеризуемого произведением коэффициента теплообмена на толщину стенки обтекателя. Данные

получены для случая одностороннего нагрева, расчетные значения свойств материалов взяты при комнатной температуре. За предельное значение принимался перепад температур между средой и образцом, при котором тепловые напряжения в материале достигали его прочности при растяжении.

На рис. 118 особо отмечены значения, соответствующие условиям аэродинамического нагрева при скоростях полета 3; 5 и 10М и толщинах стенки в 6,35 и 12,7 мм.

Перепады температур, выдерживаемые кварцевой керамикой, перекрывают весь диапазон температур: от комнатной до полного расплавления материала независимо от интенсивности теплообмена с окружающей средой. Поэтому разрушения кварцевой керамики в режиме однократного термоудара невозможно, независимо от толщины образца и интенсивности теплового потока на его поверхности. В этом отношении кварцевая керамика является уникальным материалом. По этой же причине она является и уникальным теплоизоляционным материалом, обладая наряду с высокой термостойкостью низкой теплопроводностью.

Рассмотренные результаты испытаний и теоретические оценки справедливы для однократного теплового цикла. Если условия эксплуатации требуют многократных термоциклов, то следует учитывать структурные изменения, накапливающиеся в материале. К таким изменениям относится появление кристобалита и изменение объема слоев материала, нагретых до оплавления. Оплавление приводит к уплотнению материала в слое и вызывает уменьшение его линейных размеров, что равнозначно появлению остаточных деформаций, а значит и остаточных напряжений. Поэтому многократное тепловое воздействие (в частности, при облучении в фокусе концентратора лучистой энергии) приводило к растрескиванию кварцевой керамики в зоне ее оплавления. При отсутствии оплавления кварцевая керамика выдерживает многократные температурные циклы.

В работе [49] отмечается, что образцы из кварцевой керамики с пористостью 18—20% выдерживали до появления трещин 40 термоциклов (нагрев до 1300°С, охлаждение в воде). После появления первых трещин образцы еще выдерживают до полного разрушения более 20 термоциклов. Появление кристобалита ухудшает термостойкость. Экспериментально это подтверждено

при исследовании термостойкости кварцевой керамики, полученной на основе синтетического кремнезема, методом термоциклирования на воздухе [19].

В работе [67] также отмечается, что кварцевая керамика с пористостью 15% выдерживает 50 теплосмен с охлаждением в воде, а с пористостью 3% — 30 теплосмен.

Термостойкость кварцевой пенокерамики изучали на кубиках со стороной 40 мм методом охлаждения в воде от температуры 850°C [164]. У кварцевой керамики разрушения не наблюдалось после 20 термоциклов. Пенокерамика на основе двуокиси циркония разрушалась после двух термоциклов, окиси алюминия после трех-четырех, окиси бериллия после шести-восьми, карбида кремния после десяти термоциклов.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электропроводность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяются прежде всего структурными характеристиками материалов на молекулярном и атомарном уровнях. Поэтому эти свойства кварцевой керамики должны соответствовать по основным закономерностям свойствам кварцевого стекла. Влияние пористости и технологических факторов получения керамики сказывается только на абсолютном значении свойств.

Электрическое сопротивление

Кварцевое стекло является хорошим изоляционным материалом, и поэтому естественно ожидать аналогичные свойства у кварцевой керамики.

На рис. 119 показана температурная зависимость электросопротивления кварцевого стекла (кривая *1*), по данным [178, 198], кварцевой керамики, пропитанной силиконовой смолой (кривая *2*), и исходной кварцевой керамики [16]. У исходной кварцевой керамики электросопротивление при комнатной температуре на восемь порядков ниже, чем у кварцевого стекла. При температурах выше 300°C эта разница резко уменьшается. Такое расхождение объясняется большей влажностью образцов исходной керамики в начальный момент измерений. По мере нагрева до 200°C влага удаляется,

и электросопротивление возрастает почти до величины сопротивления стекла. Роль влаги косвенно подтверждается отмеченным авторами работы [16] повышением сопротивления при комнатной температуре сразу после высокотемпературного нагрева керамики. Следует иметь в виду, что снижение сопротивления обусловливается не только обычной влажностью керамического материала, но и структурно связанной с керамикой водой.

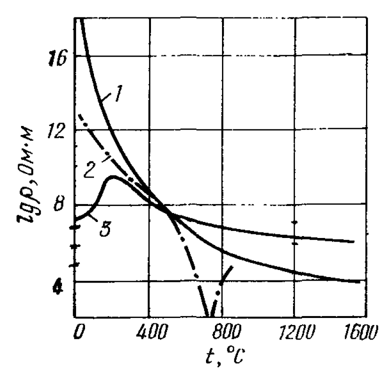


Рис. 119. Электрическое сопротивление кварцевого стекла (1), кварцевой керамики, пропитанной силиконовой смолой (2), и без пропитки (3)

Более высокое электросопротивление пропитанной кварцевой керамики до 400°C объясняется отсутствием влияния влаги, так как заполнение пор силиконовой смолой защищает керамику от атмосферной влаги. С повышением температуры до 500°C смола разлагается. Образующийся при этом углерод резко снижает электросопротивление пропитанной керамики. Последующее окисление углерода в интервале 700—900°C обусловливает рост электросопротивления, абсолютное значение которого будет зависеть от времени нагрева и выдержки при конечной температуре.

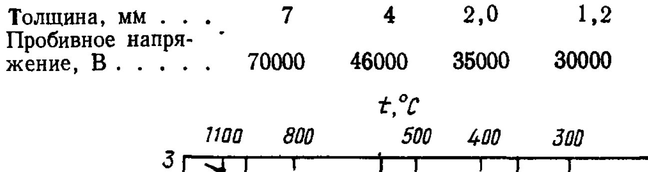
На рис. 120 представлены результаты исследования электросопротивления кварцевой керамики с пористостью 1 и 10% на воздухе и в вакууме, по данным [69].

Электросопротивление плотных образцов в вакууме и на воздухе практически такое же, как и образцов с пористостью 10%. С ростом температуры расхождение значений сопротивления в вакууме и на воздухе уменьшается и для обоих материалов приближается к величине электросопротивления кварцевого стекла [178, 201],

В работе [198] отмечается, что объемное электросопротивление кварцевой пенокерамики с пористостью 82—83 и 86% соответственно равно при комнатной температуре (2,4—4,7)$\cdot 10^{12}$ и $5\cdot 10^{12}$ Ом$\cdot$см.

Данных по электрической прочности кварцевой керамики не опубликовано, ее значения для кварцевого

стекла при частоте 50 Гц в зависимости от толщины приведены ниже [206]:



Толщина, мм . . .	7	4	2,0	1,2
Пробивное напряжение, В	70000	46000	35000	30000

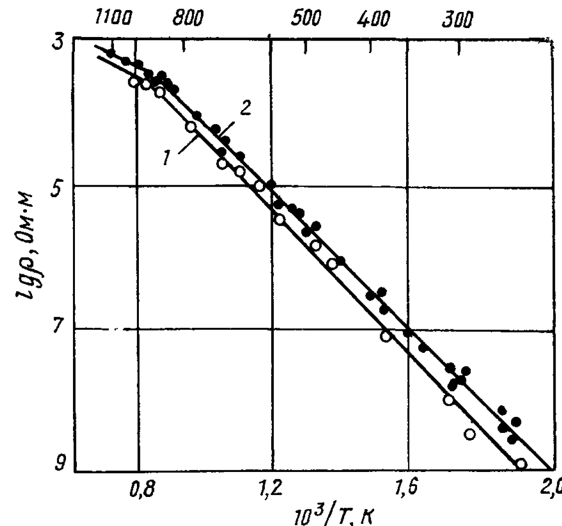


Рис. 120. Зависимость электросопротивления от температуры в вакууме (1) и на воздухе (2)

Диэлектрическая проницаемость

Кварцевая керамика имеет благоприятное сочетание диэлектрических характеристик и является одним из лучших радиопрозрачных материалов. Ее диэлектрическая проницаемость в первую очередь определяется величиной диэлектрической проницаемости кварцевого стекла, из которого она состоит, а также пористостью. Диэлектрическая проницаемость кварцевой керамики с теоретической плотностью соответствует таковой для кварцевого стекла и равна 3,78. Зависимость диэлектрической проницаемости керамики, в частности кварцевой, от пористости описывается уравнением (36):

$$\varepsilon = \varepsilon_0^{1-P}. \tag{78}$$

Для кварцевой керамики графически такая зависимость выражается пологой кривой, приближающейся к прямой линии.

В работе [30] получено линейное уменьшение диэлектрической проницаемости по мере увеличения пористости от 0 до 85%.

В более узком интервале пористостей линейное снижение диэлектрической проницаемости установлено также в работах [49] и [54].

Влияние влагопоглощения на диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь кварцевой керамики разной пористости исследовано с участием автора книги[1] на образцах из чистой кварцевой керамики (99,9% SiO_2) и с легирующими добавками двуокиси хрома (до 1,5%) при комнатной температуре на установке «Зурна» по ГОСТ 12723—67, а при повышенных — на установке «Кварц». Рабочая частота в обоих случаях составляла 10^{10} Гц. Минимальная пористость образцов составляла 8%, максимальная 13%, толщина 9±0,1 мм.

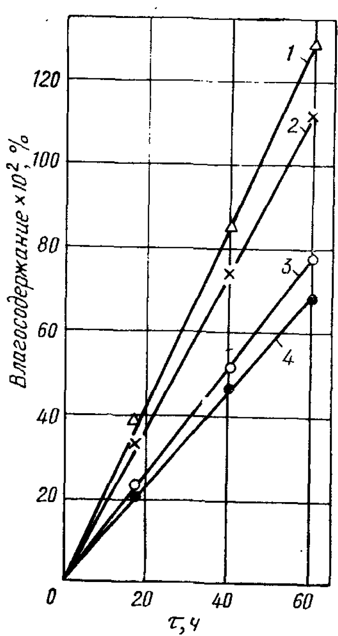


Рис. 121. Поглощение влаги кварцевой керамикой:
1, 4 — чистая керамика с пористостью 13,0 и 8%; 2, 3 — легированная керамика с пористостью 12,7 и 9,6%.

Увлажнение образцов производилось в атмосфере воздуха с относительной влажностью 95% при температуре 23°С. Содержание влаги в образцах регулировалось путем изменения времени выдержки в этих условиях.

Полученная зависимость влагопоглощения от времени выдержки и пористости образцов дана на рис. 121. Для всех значений пористости четко обнаруживается прямо пропорциональное увеличение содержания влаги с ростом времени выдержки. Видно также, что скорость набора влаги для образцов с пористостью 13% почти вдвое больше, чем для образцов с пористостью 8%.

Полученные данные по влиянию влаги на ε и tg δ приведены на рис. 122. Для всех об-

[1] Совместно с А. В. Литовченко

разцов характерно увеличение ε и $\mathrm{tg}\,\delta$ с ростом влагосодержания. Такой характер зависимости ε и $\mathrm{tg}\,\delta$ кварцевой керамики был проверен и подтвержден многократными измерениями на разных образцах, поскольку в работе [54] приводились данные о более резком и нелинейном возрастании $\mathrm{tg}\,\delta$, хотя и была установлена линейная зависимость ε от влагосодержания в диапазоне от 0 до 0,35% по массе. Линейное увеличение $\mathrm{tg}\,\delta$ кварцевой керамики по мере накопления влаги хорошо согласуется

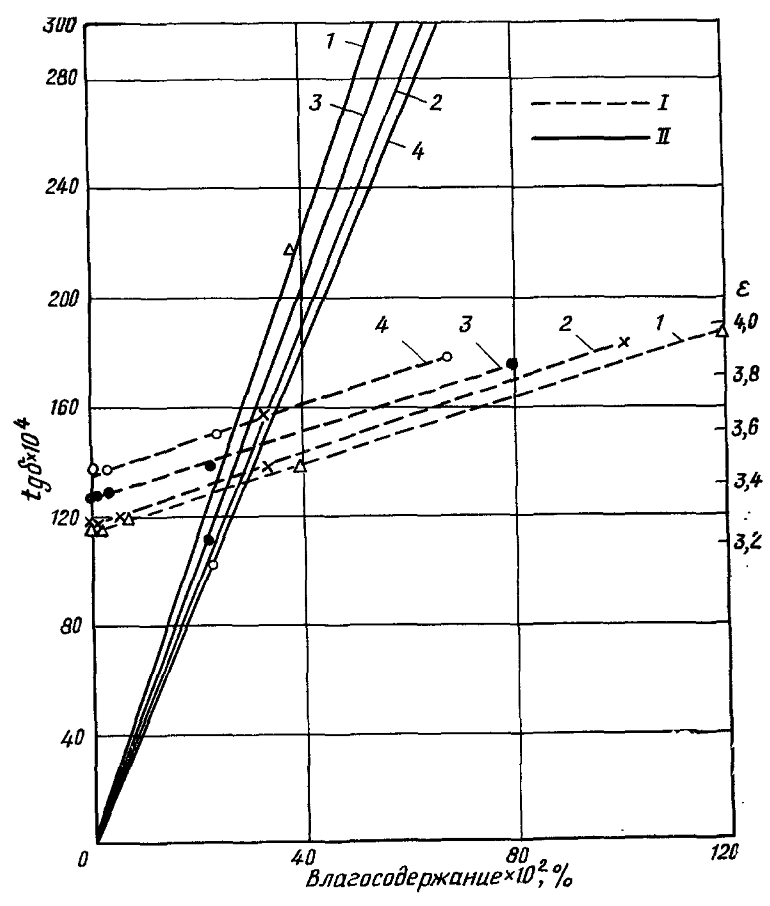


Рис. 122. Влияние влагосодержания на диэлектрическую проницаемость (*I*) и тангенс угла потерь (*II*) кварцевой керамики:

1, 4 — чистая керамика с пористостью 13,0 и 8%; *2, 3* — легированная керамика с пористостью 12,7 и 9,6

с теорией поглощения электромагнитной энергии в смесях для случая малого содержания сильно поглощающего вещества (воды) в объеме матрицы керамики) [232]. В данном случае содержание влаги не превышало 0,01% от общего объема и поэтому потери, обусловленные каждым материалом, должны суммироваться, а общие потери линейно возрастать с увеличением влагосодержания.

Было исследовано также изменение влагосодержания от температуры и времени сушки. Зависимость влагосодержания керамики от времени выдержки в сушильном шкафу при температурах 200 и 280° С дана на рис. 123. Исследование было проведено на тех же образцах, но предварительно выдержанных в течение 10 суток в дистиллированной воде.

Практически образец толщиной 9 мм в основном восстанавливает свои диэлектрические характеристики в первые минуты сушки при температуре 280° С и за 10 минут — при 200°С. Однако для получения исходных значений диэлектрических свойств образцов с пористостью выше 13% требуется сушка в течение нескольких часов.

В тех случаях, когда необходимо исключить или уменьшить влияние влаги на диэлектрические свойства кварцевой керамики, может быть использована более плотная керамика или керамика с закрытой пористостью, что достигается за счет высокой степени спекания материала.

Если же это невозможно, то влагозащита кварцевой керамики обеспечивается путем оплавления ее поверхности или нанесением влагозащитных покрытий (тефлон, влагозащитные эмали т. д.).

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кварцевой керамики изучена многими исследователями [39, 54, 56, 207]. В работе [66] установлено, что на частоте 9547 мгц максимальное увеличение ε с ростом температуры от 20 до 900° С составило 0,1.

По данным [39], отмечается увеличение ε кварцевой керамики с 3,37 при 20° С до 3,39 при 750°С. Более полные сравнительные данные по температурной зависимости ε кварцевой керамики с пористостью 14—17% приведены в работе [208]. Измерения проведены на образцах в форме дисков диаметром 40 см и толщиной 1,9 см на установке с открытой мостовой схемой СВЧ-системы

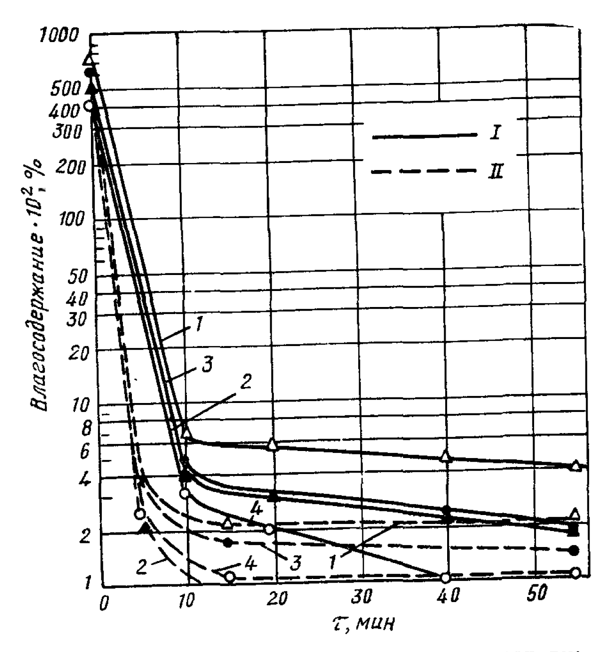


Рис. 123. Изменение влагосодержания керамики при температуре сушки 200°С (*I*) и 280°С (*II*): *1*, *2*, *3* и *4* — номера образцов

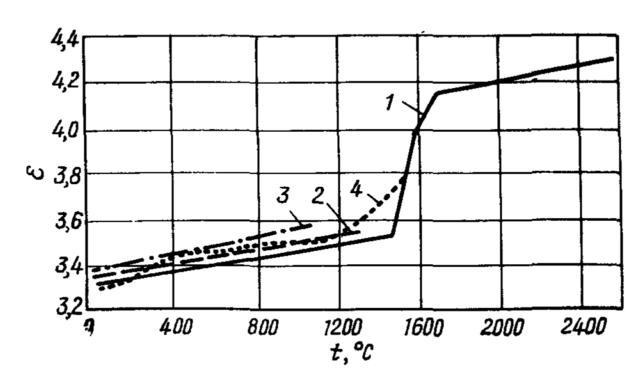


Рис. 124. Сравнительные результаты измерения диэлектрической проницаемости кварцевой керамики:

1 — измерения в открытой системе (*X* — диапазон), плотность керамики 1,91 г/см³; *2* — измерения методом закороченной схемы (*K* — диапазон), плотность керамики 1,94 г/см³; *3* — измерения резонаторным методом (*C* — диапазон), керамика 7941 с плотностью 1,962 г/см³; *4* — измерения методом закороченной схемы (*K* — диапазон), керамика без особой очистки, плотность 1,91 г/см³

с фокусировкой мощности. Результаты по температурной зависимости и абсолютным значениям ε, полученным по разным методикам измерения, представлены на рис. 124. Видно, что диэлектрическая проницаемость кварцевой керамики монотонно возрастает до 1500° С. В диапазоне 1500—1700° С ε резко увеличивается на 18%, что обусловлено плавлением пористой керамики и превращением её в кварцевое стекло со 100%-ной

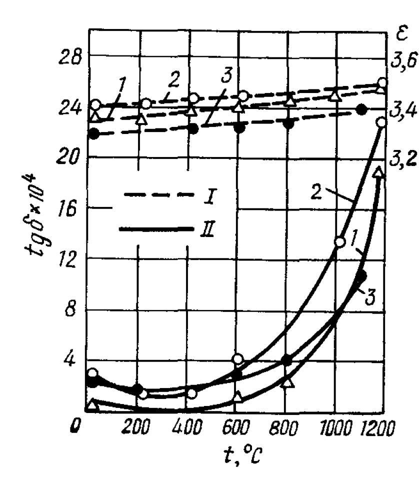


Рис. 125. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (*I*) и тангенса угла потерь (*II*) кварцевой керамики:
1 — чистая керамика; *2* — легированная Cr_2O_3; *3* — содержащая 5% кристобалита

плотностью. Осмотр образцов показал, что по толщине образца вещество в период плавления находится в трех состояниях: со стороны пламени — стекло, переходный слой и кварцевая керамика.

После расплавления стекло остается диэлектрическим, причем диэлектрическая постоянная почти линейно возрастает до 4,3 с ростом температуры до 2500° С. Это уникальное свойство кварцевой керамики значительно расширяет ее возможности как радиопрозрачного материала.

Как отмечается в этой же работе, сравнительные измерения ε по разным методикам показывают хорошее соответствие как абсолютных значений, так и их температурной зависимости.

Нами была изучена зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры на тех же образцах, на которых исследовалось влияние на эти характеристики влагопоглощения. Измерения проведены на установке «Кварц». Ре-

зультаты представлены на рис. 125. Диэлектрическая проницаемость всех образцов почти линейно возрастает в диапазоне 20—1200° С примерно на 0,1, что составляет около 3% от ее значения при 20°С. Температурный коэффициент ε в интервале 20—1200°С равен $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$. Как показывают приведенные на рис. 126 данные, содержание кристобалита до 5% не оказывает заметного влияния на диэлектрическую проницаемость кварцевой керамики.

Для подтверждения общей зависимости диэлектрической проницаемости кварцевой керамики от температуры на рис. 126 представлены результаты измерения ε кварцевых стекол КВ, КИ, КОП и КУ [209]. Суммарное содержание примесей в этих стеклах не превышало 0,06%.

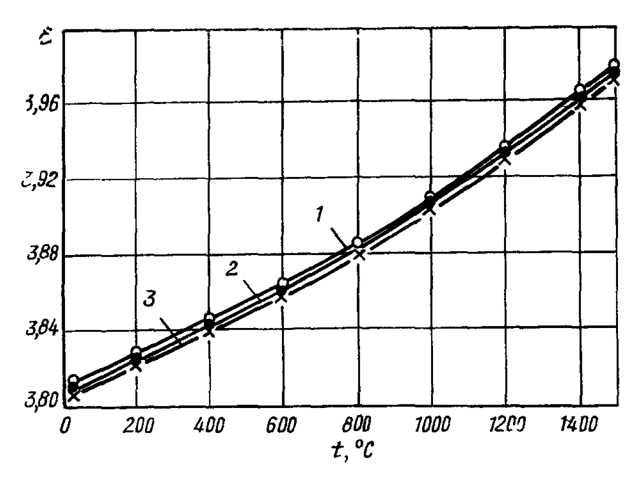


Рис. 126. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте $9{,}4 \cdot 10^9$ Гц различных мерок оптического кварцевого стекла:
1 — КВ; 2 — КИУ и КОП-1; 3 — КУ

Диэлектрическая проницаемость рассмотренных кварцевых стекол увеличивается всего на 4% в интервале температур от 20 до 1450°С. Температурный коэффициент ε в интервале 20—1450° С равен $9 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$.

Если принять, что по условиям работы изделия изменения диэлектрической проницаемости его материала с ростом температуры не должно превышать 5%, то кварцевая керамика пригодна для работы до 1400°С,

тогда как окись алюминия до температуры 500°С и сигалл до 700°С.

По зависимости ε кварцевой керамики от частоты пока нет публикаций. Однако судить об этом можно по зависимости от частоты диэлектрической проницаемости кварцевого стекла, приведенной в работе [202]. В этой работе не отмечено зависимости ε от частоты. Там же дана зависимость от частоты тангенса угла диэлектрических потерь при 25°С:.

Частота, Гц	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}	$2,5\cdot10^{10}$
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\cdot10^4$.	8,5	7,5	6,08	4,0	2,0	1,0	1,0	0,6	1,0	0,25

Изменение $\operatorname{tg}\delta$ в диапазоне частот 10^2—$2,5\cdot10^{10}$ ощутимо.

По данным [16], отмечается снижение диэлектрической проницаемости кварцевого стекла с 3,66 до 3,57 по мере увеличения частоты с 10^5 до 10^7.

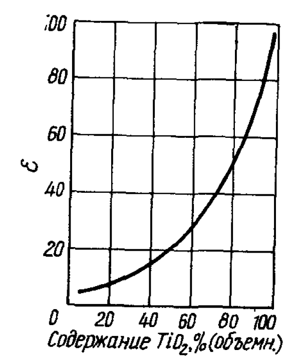


Рис. 127. Изменение диэлектрической проницаемости кварцевой керамики от добавки TiO_2

В связи с тем что в кварцевую керамику часто вводятся легирующие добавки, например TiO_2 и Cr_2O_3 на рис. 127 представлены данные по зависимости диэлектрической проницаемости кварцевой керамики от объемного содержания TiO_2, имеющей диэлектрическую проницаемость 100 [36]. Кривая является частным случаем общей зависимости диэлектрической проницаемости ε материала, состоящего из двух компонентов, имеющих проницаемость ε_1 и ε_2.

$$\ln\varepsilon = (1 - P)\ln\varepsilon_1 + P\ln\varepsilon_2. \qquad (79)$$

Логарифмический характер зависимости обусловливает слабое увеличение диэлектрической проницаемости кварцевой керамики по мере увеличения содержания легирующей добавки до 10%, хотя ее диэлектрическая проницаемость в десятки раз больше таковой основного материала.

На рис. 128 показана температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь кварцевой керамики с пористостью 14—17%, полученная разными методами в сантиметровом диапазоне длин волн [208]. Даже при расплавлении диэлектрические потери в кварцевой керамике остаются на уровне 0,01.

В работах [176, 177] отмечается линейное повышение тангенса угла диэлектрических потерь кварцевой

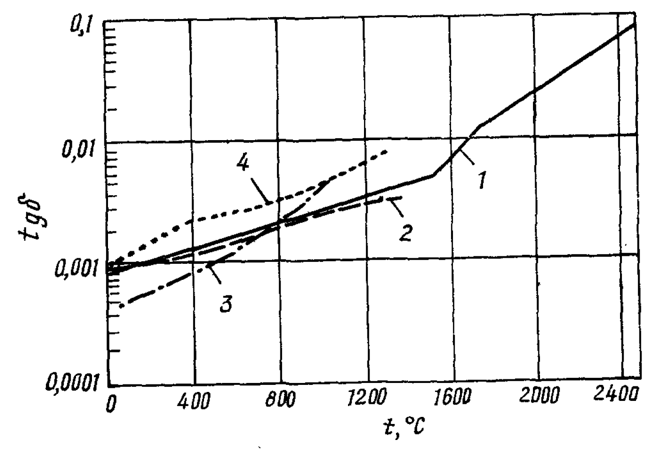


Рис. 128. Зависимость тангенса угла потерь кварцевой керамики от температуры:

1 — измерения в открытой системе (*X*-диапазон), плотность керамики 1,91 г/см³; *2* — измерения методом закороченной схемы (*K*-диапазон), плотность керамики 1,94 г/см³; *3* — измерения резонаторным методом (*C* — диапазон), керамика 7941 с плотностью 1,96 г/см³; *4* — измерения методом закороченной схемы (*K*-диапазон), керамика без особой очистки, плотность 1,91 *г/см³*

керамики на частоте 10^{10} с 0,0001 при 25°С до 0,0006 при 900°С. Тангенс угла диэлектрических потерь при комнатной температуре составляет 0,0001—0,0005.

Наши данные по изменению $\operatorname{tg}\delta$ с ростом температуры были представлены на рис. 128. Для всех образцов примечательно снижение $\operatorname{tg}\delta$ по мере увеличения температуры до 300°С. Это объясняется испарением влаги, которую впитывают образцы при комнатных условиях, а также удалением органических и других загрязнений, попадающих на образец в процессе его изготовления и дальнейшего обращения с ним.

Результаты американских сравнительных исследований ε и tg δ кварцевой керамики, пирокерама 9606, окиси бериллия и окиси алюминия АД-99 на частоте 9375 мГц приведены в табл. 17 [39].

Таблица 17. **Диэлектрические свойства радиопрозрачных керамических материалов**

Материал	Температура, °С	Диэлектрическая проницаемость	Изменение величины ε по сравнению с ε при 20°С, %	Тангенс угла диэлектрических потерь
Кварцевая керамика	24	3,17		0,0002
	260	3,17		0,0003
	540	3,17		0,0004
	815	3,18	0,315	0,0006
	1095	3,28	3,15	0,007
	1375	3,40	7,9	0,12
Окись алюминия	24	9,3	—	0,0001
	260	9,5	2,6	0,0001
	540	9,8	5,4	0,0002
	815	10,1	8,6	0,0006
	1095	10,3	10,8	0,003
Пирокерам 9606	24	5,5	—	0,0003
	260	5,5	—	0,0005
	540	5,55	0,9	0,0018
	815	5,7	3,6	0,009
	1095	—	10	—
Окись бериллия	24	6,0	—	0,0005
	260	6,15	2,5	0,0006
	540	6,4	6,7	0,0008
	815	6,8	13,3	0,0014

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте $9{,}4 \cdot 10^9$ Гц различных марок оптического кварцевого стекла, которые можно рассматривать как очень чистый материал, приведена на рис. 129 [209]. Установлено, что содержание примесей в кварцевых стеклах от 0,003 до 0,057% слабо влияет на тангенс угла диэлектрических потерь. Это изменение находилось в пределах ошибки измерения $(8-17) \cdot 10^{-5}$.

Для сравнения диэлектрических характеристик кварцевой керамики в целом по сравнению с другими ди-

электрическими материалами интересно привести данные работы [175]. В ней были исследованы предельные возможности материалов по сочетанию диэлектрических свойств применительно к антенным обтекателям с полуволновой толщиной стенки. Для кварцевой керамики полуволновая стенка составляла 8,4 мм, окиси алюми-

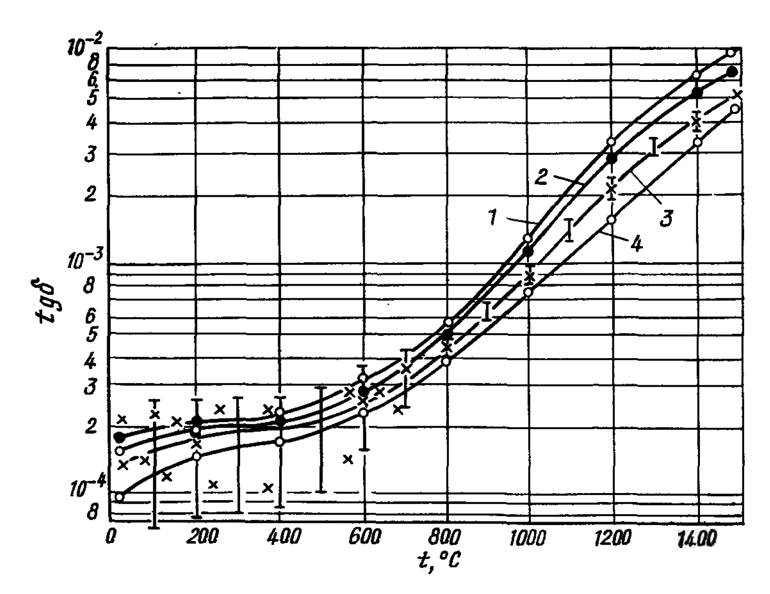


Рис. 129. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте $9{,}4 \cdot 10^{10}$ Гц различных марок оптического кварцевого стекла:
1 — КВ; 2 — КИ; 3 — КУ; 4 — КОП-1

ния 5 мм и для пирокерама 9606 6,3 мм. Оценка пределов произведена с учетом изменения в процессе аэродинамического нагрева ε и $tg\,\delta$; а градиент угловых ошибок не должен был превышать 0,01 градуса на градус.

На рис. 130 по оси ординат даны предельно возможные для данного материала скорости из условий выполнения радиотехнических требований, а по оси ординат время, за которое эта скорость может быть достигнута при постоянном ускорении. Видно, что по совокупности электрических свойств кварцевая керамика с пористостью 11% значительно превосходит такие радиопрозрачные материалы, как окись алюминия и ситалл.

Влияние длительного воздействия высокой температуры на диэлектрические свойства чистой и легированной кварцевой керамики исследовано с участием автора[1] на образцах с пористостью от 8 до 13%.

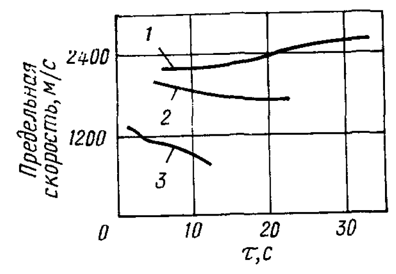


Рис. 130. Предельные возможности керамических материалов, рассчитанные по диэлектрическим свойствам:

1 — кварцевая керамика; 2 — пирокерам марки 9606; 3 — окись алюминия

Измерения проводились при комнатной температуре после разного времени выдержки образцов в муфельной печи при 1000°С. Результаты исследований приведены в табл. 18.

Таблица 18. **Влияние времени нагрева на диэлектрические свойства кварцевой керамики**

Время нагрева, ч	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4	
	ε	$tg\delta \times 10^4$	ε	$tg\delta \times 10^4$	ε	$tg\delta \times 10^4$	ε	$tg\delta \times 10^4$
0	3,41	2,1	3,31	3,9	3,43	2,6	3,27	2,9
5	3,41	1,8	3,31	2,0	3,42	1,6	3,27	1,7
10	3,41	1,8	3,32	2,1	3,42	1,9	3,27	1,9
20	3,41	1,3	3,31	1,4	3,42	1,5	3,27	1,6
30	3,41	1,4	3,32	1,4	3,42	1,4	3,27	1,3

Образцы *1* и *2* были изготовлены из чистой кварцевой керамики и имели пористость 9,5 и 12,7%; образцы *3* и *4* — из керамики, содержащей 1,5% Cr_2O_3, и имели пористость 8,0 и 12,3% соответственно.

Из данных табл. 18 следует, что диэлектрическая проницаемость как чистой, так и легированной керамики не изменилась за 30 ч нагрева при 1000°С.

Своеобразно поведение tg δ. У всех образцов потери уменьшаются с увеличением времени нагрева и через 30 ч равны $(1,3—1,4) \cdot 10^{-4}$. Это объясняется выгоранием и разложением посторонних примесей, попавших в материал в процессе изготовления образцов.

[1] Совместно с А. В. Литовченко.

Образцы *2* и *4* до и после 30 ч нагрева прошли рентгенофазовый анализ. На поверхности образца *2* было обнаружено появление α-кристобалита (до 6%). Такое содержание кристобалита не оказало заметного влияния на диэлектрические свойства. В образце *4* кристобалит не обнаружен.

Таким образом, длительное воздействие температур до 1000°С не оказывает ощутимого влияния на диэлектрические свойства кварцевой керамики. Данных по влиянию более высоких температур пока не имеется.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В общепринятом понимании кварцевая керамика не является прозрачным материалом, как например кварцевое стекло, из которого она состоит. Это обусловлено многократным преломлением попадающего внутрь материала луча на границах зерен и в порах, в результате чего кварцевая керамика непрозрачна для визуального наблюдения, но имеет значительное рассеянное пропускание.

В пределах отдельных зерен показатель преломления керамики соответствует значениям для кварцевого стекла, если отсутствует кристаллическая фаза. Показатель преломления кварцевого стекла постепенно уменьшается с 1,46239 до 1, 40601 по мере увеличения длины волны от 0,5 до 3,5 мкм [202].

Зависимость интегрального рассеянного светопропускания в видимой части спектра от температуры спекания кварцевой керамики со средним и тонким зерновым составом для пластин толщиной 2 мм, по [51], показана на рис. 131. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-10. Существенное светопропускание наблюдается

Таблица 19. **Зависимость интегрального светопропускания кварцевой керамики от толщины образца**

Толщина образца, мм	Светопропускание, %	
	тонкодисперсный состав	среднедисперсный состав
9	17	6
6	29	11
4	35	15
3	40	19
2	48	23

только при температурах спекания, превышающих 1320°С (при пористости 0—0,8%).

Светопропускание в значительной степени определяется толщиной образца, что показано в табл. 19 [48], где приведены результаты для образцов различной толщины, обожженных в течение часа при 1350°С (материал тот же, что и для рис. 131).

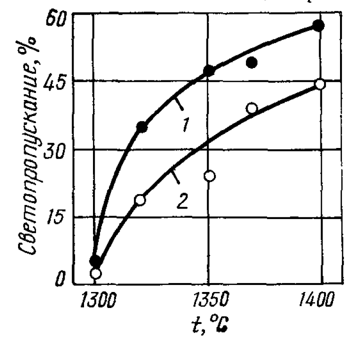


Рис. 131. Зависимость светопропускания от температуры спекания кварцевой керамики с тонкодисперсным (*1*) и среднедисперсным (*2*) составом

Для прямого ИК-излучения кварцевая керамика также непрозрачна, что подтвердили измерения на спектрофотометре ИС-14, однако это не исключает, как и в случае излучения в видимой части спектра, значительного рассеянного пропускания ИК-излучения.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Кварцевое стекло, являющееся основой кварцевой керамики отличается высокой химической устойчивостью к большинству кислот, щелочей, жидких металлов и газов. Кварцевая керамика по химической устойчивости качественно соответствует кварцевому стеклу. Это подтверждено опытом применения изделий из кварцевой керамики для разливки жидких металлов в качестве футеровочного материала и т. д. При этом было обнаружено [16, 36, 206, 199, 203, 211], что увеличение пористости многократно снижает устойчивость кварцевой керамики по сравнению с кварцевым стеклом, что объясняется более развитой поверхностью взаимодействия в случае пористого материала. Однако это касается тех случаев, когда имеет место химическое взаимодействие среды с кварцевым стеклом. Систематизированные данные по исследованию химической устойчивости керамики отсутствуют, поэтому ниже приведены данные по химической устойчивости кварцевого стекла, которые могут служить для качественной оценки и химической устойчивости кварцевой керамики [199]:

Металлы:

Ag . . . . .Отсутствует взаимодействие

Al . . . . .При 700—800°С быстрое взаимодействие

Cd	Без химического влияния, при длительном воздействии при высоких температурах имеется взаимодействие в парообразной форме
Hg	Не взаимодействует и при высоких температурах
Li	До 250°C нет взаимодействий
Mg	При 700—800°C быстро взаимодействует
Mn	Взаимодействует в атмосфере водорода при высоких температурах
Na	Взаимодействует при высоких температурах в парообразной форме
P	Имеется реакция
Pt	Взаимодействует в атмосфере водорода при высоких температурах
Sn	Не взаимодействует
Zn	Не взаимодействует
C	При 1050°C восстанавливается
S	Заметного взаимодействия нет
Кислоты:	
серная, азотная, соляная при 20°C	Нет взаимодействия
соляная (5%) при 100°C	Потери массы за 6 ч 0,0005 мг/см²
плавиковая	Взаимодействует
фосфорная при $\geqslant$300°C	Сильное взаимодействие
органические кислоты	Инертность
вода при 100°C	Практическая инертность
Щелочные растворы:	
$NH_4(OH)$, 10%, 20°C	За 48 ч потери составили 0,009 мг/см²
NaOH(1%), 20°C	За 240 ч—0,0075 мг/см²
NaOH(10%), 18°C	За 48 ч—0,0045 мг/см²
NaOH (двунормальный), 100°C	За 3 ч—0,37 мг/см²
NaOH(5%), 100°C	За 6 ч—0,9 мг/см²
KOH(1%), 20°C	За 240 ч—0,046 мг/см²
KOH(30%), 18°C	За 48 ч—0,013 мг/см²
KOH (двунормальный), 100°C	За 3 ч—0,34 мг/см²
Однонормальный раствор, Na_2CO_3, 18°C	За 336 ч—0,0045 мг/см²
Двунормальный раствор, Na_2CO_3, 100° C	За 3 ч—0,11 мг/см²
Насыщенный раствор $Ba(OH)_2$, 18°C	За 336 ч потерь массы не обнаружено

Насыщенный раствор Na_2HPO_4, 18°С	За 336 ч потерь массы не обнаружено
Окислы металлов:	
BaO	Слабо взаимодействует при 900°С
CaO	Взаимодействует при 1000°С
CuO	Взаимодействует выше 960°С
FeO, Fe_3O_4	до 960°С не взаимодействует
MgO	Заметного взаимодействия нет
Газы:	
хлор, горячий и влажный	Взаимодействия нет
SO_2	Взаимодействия нет
HCl	Взаимодействия нет

Аналогичные данные по взаимодействию кварцевого стекла с кислотами, щелочами и солями приведены в работах [210, 211]. При этом отмечается, что грубообработанная поверхность кварцевого стекла дает меньшую химическую устойчивость по сравнению с оплавленной и полированной.

В температурном интервале 1200—1600°С наблюдается взаимодействие двуокиси кремния и углерода с образованием моноокиси кремния с парциальным давлением паров [6]: 1300°С — 2,1 мм рт. ст.; 1440°С — 9,1 мм рт. ст.; 1580°С — 36,4 мм рт. ст.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Освоение ядерной энергии и космического пространства предъявляет к конструкционным материалам дополнительные требования по радиационной устойчивости, т. е. по сохранению работоспособности конструкции из данного материала при воздействии проникающих излучений и потока нейтронов, протонов и электронов.

Кварцевая керамика, как и кварцевое стекло, обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов. Ее макроскопическое сечение захвата тепловых нейтронов (при 2200 м/с) равно 0,00353 $см^{-1}$. Микроскопические сечения захвата и рассеяния для двуокиси кремния соответственно равны 0,16 и 9,7. Для кварцевой керамики эти показатели будут уменьшаться прямо пропорционально снижению плотности. Хорошие свойства как за-

медлителя позволяют использовать кварцевую керамику в ядерных реакторах, в частности, как матрицу для тепловыделяющих элементов.

В работе [16] приведены результаты по изучению влияния облучения на прочность кварцевой керамики. После облучения интегральным нейтронным потоком $2 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см^2 изменения прочности кварцевой керамики на изгиб не обнаружено (точность определения прочности 10%). Эффект влияния кристобалита и других кристаллических фаз в условиях облучения снижается, так как под облучением кристаллические фазы в кварцевой керамике разрушаются и переходят в аморфное состояние.

В работе [214] были проведены измерения диэлектрической проницаемости и потерь некоторых видов керамики, в том числе кварцевой, до, во время и после воздействия ядерного импульса продолжительностью 13 мс. Источником излучения служил пульсирующий реактор бассейнового типа, создающий максимальную дозу $2 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см^2 и дозу γ-излучения $6 \cdot 10^5$ рад.

Измерения проводились на трех частотах — 1—2; 2—4 и 8—12 Гц, продолжительность одного измерения 10 мс. До, во время и после облучения не было обнаружено существенного влияния радиации на диэлектрические свойства кварцевой керамики, в то время как для окисей алюминия, магния и бериллия наблюдалось многократное увеличение диэлектрических потерь во время и сразу после воздействия облучения. О влиянии нейтронного потока на диэлектрические свойства и плотность кварцевого стекла при реакторном облучении можно судить также по данным табл. 20 [215].

Таблица 20. **Влияние нейтронного потока на диэлектрические свойства и плотность кварцевого стекла**

Доза, нейтрон/см^2	ε	$\operatorname{tg}\delta \cdot 10^4$	Плотность, г/см^3
0	3,8±0,1	0,2±0,1	2,196
$6 \cdot 10^{16}$	3,7±0,1	0,2±0,1	—
$2 \cdot 10^{17}$	—	0,4±0,1	—
$6 \cdot 10^{17}$	—	6±0,5	2,216
$2 \cdot 10^{19}$	3,6±0,1	14±1	2,238
$5 \cdot 10^{19}$	3,6±0,1	18±1	2,241

Наиболее систематизированное и всестороннее изучение влияния различных видов излучения и потоков частиц на кварцевое стекло дано в монографии [216].

Применительно к кварцевому стеклу не обнаружено существенного влияния нейтронного излучения интегральным потоком до $2 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см^2 на микротвердость, модуль упругости и модуль сдвига.

Облучение кварцевого стекла потоком быстрых нейтронов $4,3 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см^2 при температурах 3—14°К повышает его теплопроводность с 14,3 до 25,2 ккал/(ч·м×
×°С) [222]; а облучение дозой $2 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см^2 при 35—41°С не вызывает заметного изменения ее теплопроводности [223].

ПРОЧИЕ СВОЙСТВА

Абляция

Как уже отмечалось выше, кварцевая керамика после расплавления даже вертикально расположенной пластины не стекает каплями подобно другим материалам в расплавленном состоянии, а испаряется. Это обусловлено большой вязкостью кварцевого стекла в расплавленном состоянии.

Испаряемость кварцевой керамики изучалась в работе [69] при непрерывном взвешивании на кварцевых весах в вакууме. Для определения температуры, при которой начинается испарение спекшейся кварцевой керамики, измерялась потеря массы образцов при непрерывности подъема температуры. Было установлено, что практически испарение начинается при температурах выше 1200°С. Для определения испаряемости в изотермических условиях была выбрана температура 1400°С. Однако даже при этой температуре у образцов в 1,5—2,5 г потери массы составляли всего от 0,0005 до 0,002 г за 2 ч. Рассчитанная скорость испарения кварцевой керамики (ρ=2,12—2,26 г/см^3) при температуре 1400°С в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) составила $(1—3) \cdot 10^{-8}$ г/
/(см^2·с).

На рис. 132 представлено давление насыщенного пара двуокиси кремния и для сравнения некоторых других окислов в зависимости от температуры [199].

Кварцевая керамика является относительно эффективным неорганическим аблятором. Ее кажущаяся теп-

лота абляции оценивается в $10 \cdot 10^3$ ккал/кг. Введением нескольких процентов окиси хрома ее можно увеличить в два — три раза.

В работе [16] абляция кварцевой керамики исследована на образцах цилиндрической формы с полусферическим обогреваемым торцом. Скорость абляции была определена по потере массы при обдуве струей дуги.

Ниже приведены режимы и результаты испытаний кварцевой керамики в высокотемпературном потоке:

	Режим 1	Режим 2
Подводимая мощность, кВт	100	60
Диаметр образца, мм . . .	12,7	19,0
Скорость газа, в числах Маха	2,5м	(0,3—3)м
Время обдува, с	25	20
Абляция цилиндра, см . . .	1,2	0,78
Удельная абляция, см/с . .	0,048	0,039

Тепловой поток в точке удара струи о полусферический торец образца превышал $19{,}5 \cdot 10^6$ ккал/(ч·м²). Пористость образцов не указана, но по значениям других свойств ориентировочно равна 15%.

В работе [175] отмечается, что в некоторых аэродинамических условиях температура поверхности изделия из кварцевой керамики может достигать 2200°С. При этом значительного уноса керамики не наблюдается. Такое явление объясняется высокой вязкостью материала в расплавленном состоянии, что способствует удержанию пленки жидкого стекла на поверхности керамики.

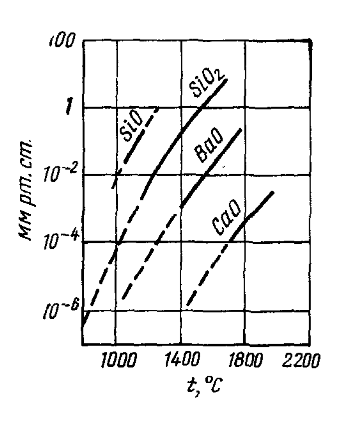


Рис. 132. Давление насыщенного пара SiO_2 в сравнении с другими окислами

Высокотемпературная совместимость с окислами

Высокотемпературное взаимодействие кварцевой керамики с другими окислами приведено ниже [212]:

Окисел	Al_2O_3	BeO	CaO	CeO	MgO	ThO_2	TiO_2	Z_2O_2
Температура плавления, эвтектики с окисью кремния, °С	1540	1670	1440	1700	1540	1700	1540	1675

Газопроиицаемость

Газопроницаемость кварцевой керамики изучалась в работе [69] на видоизмененной установке, описанной в [221], по натеканию в вакуумную систему. Последняя образуется испытываемым образцом (в форме пробирки), присоединенным к нему патрубком и манометрической лампой для измерения давления. На основании изменения давления за определенное время в системе с известным объемом рассчитывали коэффициент газопроницаемости.

Величины коэффициентов газопроницаемости колеблются в пределах от $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ до $72 \cdot 10^{-10}$ (л·см)/(см^2·с$\times$$\times$кг·см$^{-2}$) для образцов с плотностью от 2,01 до 2,10 г/см^3. С повышением температуры до 1200°С коэффициент проницаемости уменьшается на 20—50%, что связано с увеличением вязкости газа. На основании данных по газопроницаемости и кажущейся пористости был рассчитан средний размер капилляров.

Размеры капилляров, рассчитанные по газопроницаемости и пористости материала, колеблются в пределах $(1-6) \cdot 10^{-3}$ мкм. Следовательно, исследуемая кварцевая керамика характеризуется весьма малыми размерами проницаемых капилляров.

Эрозиониая устойчивость

При использовании кварцевой керамики для скоростных летательных аппаратов важным свойством является стойкость к эрозии, в частности к дождевой и пылевой. Она является функцией твердости и прочности. Кварцевая керамика обладает повышенной твердостью, но имеет малую прочность. Поэтому по эрозионной стойкости она значительно уступает окиси алюминия.

Это подтверждается приведенными в работе [204] экспериментальными данными. Сравнительным испытаниям были подвергнуты конусы длиной 32,5 см с диаметром основания 14 см. Длина зоны дождя составляла 760 м, размер дождевых капель 2 мм, скорость их падения составляла 5 см вод. ст. в час. Конусы устанавливались на ракетной тележке; скорость движения тележки составляла 885 м/с в зоне дождя. Было найдено, что хрупкие керамические материалы — окись алюминия и ситаллы не эродируют, а катастрофически разрушаются.

Исключение составляет кварцевая керамика, эрозия которой протекает с постепенным уносом массы. Причиной этого является ее пористость и зернистая структура.

Глава IV

Применение кварцевой керамики

Кварцевая керамика может быть использована во многих областях, где используется обычное кварцевое стекло, а также там, где применяется тонкая керамика или обычные огнеупорные керамические материалы. Систематические сведения по применению кварцевой керамики в литературе отсутствуют. Многие же из сообщений носят рекламный характер. Кварцевая керамика используется преимущественно в новых или специальных областях применения керамических материалов. Последнее обусловлено тем, что многие новые области применения керамики возникли лишь за последние годы и здесь потребовался материал с отличной термостойкостью, постоянством электрофизических свойств, высокими теплоизоляционными свойствами и способностью сохранять свои размеры при высоких температурах. Из всех известных керамических материалов этим требованиям в наибольшей мере соответствует кварцевая керамика, что и обусловило ее применение для этих целей.

Кварцевая керамика находит применение в качестве огнеупоров как общего, так и специального назначения, для ракетно-космической техники и в ряде других областей [15, 55].

ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

Кварцевая керамика применяется, как правило, при режимах (температура, время), не превышающих точку перехода в кристобалит. В некоторых случаях, однако, целесообразно в процессе службы производить превращение керамики из аморфного в кристаллическое состояние, благодаря чему повышаются ее эксплуатационные свойства и значительно расширяется интервал температур службы. Температурный интервал службы изделий из кварцевой керамики обязательно должен вы-

бираться с учетом его продолжительности, режима работы, типа и чистоты применяемого материала. К примеру, несмотря на весьма высокую температуру службы кварцевой керамики при использовании ее в качестве дозаторов для непрерывной разливки стали (1490—1510°С), последняя весьма эффективна ввиду как малой продолжительности режима (до 1 ч), так и однократности применения. Использование кварцевой керамики в качестве теплоизоляционных огнеупоров особенно эффективно при высоких температурах в течение сравнительно коротких промежутков времени (до 50—70 ч). По мере увеличения времени или температуры службы происходит образование кристобалита. Существенное содержание последнего повышает теплопроводность кварцевой керамики вследствие образования на границе зерен кварцевого стекла кристобалита.

Вредное влияние образовавшегося кристобалита не проявляется при высокой температуре, так как изменение объема при фактическом переходе кварцевого стекла в кристобалит не происходит вплоть до 180—270°С. В связи с этим кварцевая керамика успешно может применяться и в тех случаях, где температура и продолжительность ее эксплуатации приводит к существенной или полной кристобалитизации материала при однократной службе.

Кварцевая керамика в ряде случаев может быть успешно применена вместо других огнеупорных материалов. Применение ее является эффективным в качестве теплоизоляции печей и тепловых агрегатов, для термостойких деталей.

В качестве огнеупоров применяют кварцевую керамику нескольких видов: теплоизоляционную с высокой пористостью — кварцевая пенокерамика, со средней пористостью, высокоплотную и керамику на основе зернистых масс. Каждый из этих видов керамики может иметь различные области применения.

С точки зрения применения кварцевой керамики для крупных монолитных огнеупорных изделий ее выгодно отличают исключительно низкая усадка в процессе сушки и обжига (до 1—2%) и низкий КТР, позволяющий использовать детали при повышенных температурах без швов для компенсации расширения и без коробления. Это в сочетании с низкой теплопроводностью материала представляет большие удобства при проектировании и

сооружении печей и позволяет уменьшить размеры и значительно ускорить строительство тепловых агрегатов.

Наибольшее применение для изготовления крупногабаритных изделий находит кварцевая керамика на основе литейных масс с зернистым наполнителем [16]. Обычно чем больше размер отливки, тем более крупным должен быть размер зерен наполнителя. Универсальным соотношением по массе суспензии и зернистого наполнителя является 1 : 1, рекомендуется перед смешением смачивать 100 частей наполнителя 2 частями воды. По этой технологии были получены монолитные плиты толщиной 152 мм для подовой футеровки печей. Максимальный размер изделий по длине составлял до 7,6 м. Сушка таких плит осуществляется в течение 8 ч.

Начало применению кварцевой керамики в качестве огнеупоров было положено в 1955 г. в США, когда технологический институт шт. Джорджия по договору с фирмой «Гласрок продакте» начал разработку технологии изготовления постоянных литейных форм для металлургии [16]. Основными требованиями к материалу для таких форм были: хорошая технологичность, низкая стоимость, высокая термостойкость.

В качестве исходного материала для предварительного изучения был принят плавленый кварц, который после сухого измельчения подвергался смешиванию с суспензией коллоидно-дисперсного кремнезема для получения литейной массы. Однако при применении такой массы создавались большие трудности как при извлечении готового изделия из формы, так и при сушке вследствие исключительной склонности к гелеобразованию. Вследствие этого были предприняты успешные попытки изготовления форм методом шликерного литья из водных суспензий кварцевого стекла как тонкозернистых, так и с зернистым наполнителем.

В работе [16] отмечают успешное использование кварцевой керамики для изготовления форм многократного использования для литья. Для выявления устойчивости к кристаллизации расплав чугуна заливали в форму и выдерживали до полного затвердевания. После периодически повторявшихся 12 таких циклов в материале формы не было обнаружено следов кристаллизации. В работе [227] проводились сравнительные исследования материала формы на точность и чистоту поверхности отливок. В качестве исходных огнеупорных мате-

риалов для форм использовали белый электрокорунд, материал силиманитового состава, кварцевое стекло, кристаллический кремнезем. Наиболее прецизионные отливки при этом оказались при использовании форм из кварцевой керамики. В зависимости от материала моделей, по которым изготовлялись формы, представилось возможным получить отливки по классу точности 4—6 и классу чистоты поверхности 4—5. Преимуществом форм на основе кварцевой керамики по сравнению с другими является и меньшая их подверженность образованию трещин и лучшие механические свойства.

В работе [16] приводится ряд примеров применения кварцевой керамики в качестве огнеупора общего назначения. На основе керамики из зернистых масс была изготовлена монолитная футеровка котла, успешно эксплуатирующаяся свыше двух лет. Для футеровки обжигательной керамической печи на основе кварцевой керамики из зернистых масс применяли необожженные панели размером 122×152×15 см. Кварцевая пенокерамика была использована для футеровки тигельной печи при плавке алюминия, причем по сравнению с футеровкой из обычных огнеупоров экономия топлива достигала 50—60%.

Кварцевая керамика успешно была использована в качестве труб для подачи расплавленного алюминия во время литья под низким давлением [16, 55]. Главными преимуществами применения керамики для этой цели является хорошая термическая стойкость и низкая теплопроводность. Применение для этой цели чугунных труб связано с необходимостью их наружного обогрева для устранения охлаждения расплавленного алюминия, что устраняется применением труб из кварцевой керамики. Кроме того, при этом в несколько раз увеличивается продолжительность их службы. Отмечено, что частичная пропитка труб алюминием не влияла на их эксплуатацию.

Производство изделий из кварцевой керамики в США осуществляется, в основном, фирмой «Гласрок» [55]*.

* Этой же фирмой разработан эффективный промышленный метод получения больших количеств непрозрачного кварцевого стекла из песка с последующей переработкой в крупку различной грануляции. Такая крупка применяется в качестве исходного материала для огнеупоров из кварцевой керамики.

Отмечаются следующие области применения огнеупорных изделий, выпускаемых этой фирмой:

1) в стекольной промышленности — оборудование для формовки или закалки зеркального стекла;

2) в установках для непрерывной разливки аммиака в виде деталей: разливочных стаканов, поплавков, футеровки желобов, распределительных бачков, трубопроводов;

3) при формовке металла — для изготовления форм с высокой стойкостью к термическим ударам, для микроплавки жароупорных сталей;

4) для решения проблемы формовки металлических листов из титана или бериллия;

5) для футеровок дверей коксовых печей, что ликвидировало проблему обязательного ремонта ввиду быстрого их разрушения из-за термических ударов.

В результате применения огнеупоров фирмы «Гласрок» в сталелитейной промышленности для трубопроводов фурменных рукавов (стояков, колец и сопел) и рубашек для футеровки самих фурм улучшились показатели работы доменных печей. Эти огнеупоры нашли также применение в области непрерывной разливки стали для изготовления разливочных стаканов.

О больших преимуществах применения кварцевой керамики для непрерывной разливки стали свидетельствует тот факт, что фирма «Гласрок» в настоящее время обеспечивает необходимым припасом многие предприятия Северо-Американского континента и Японии, а фрунцузская фирма «СЕС» (Carbonisation Entreprise et Ceramique) — предприятия ряда европейских стран.

Высокоплотная кварцевая керамика, изготовленная по технологии, приведенной в работе [5], опробована в качестве вставок-дозаторов при непрерывной разливке стали [68]. К указанным деталям предъявляются жесткие требования в отношении постоянства сечения их канала, потому что как зарастание, так и размывание канала дозирующего устройства приводит к аварийному прекращению процесса.

Испытания вставок-дозаторов проводились на установке для непрерывной разливки стали. При этом разливались стали У12А, У13А, У79ХС, раскисленные Al и SiC. Дозаторы предварительно разогревались до 900—930°С, температура стали при разливке находилась в пределах 1500—1540°С. В зависимости от марки стали

при продолжительности разливки 45—55 мин увеличение диаметра канала составило 0—0,6 мм, что значительно меньше по сравнению с параллельно испытываемыми глиноземографитовыми дозаторами.

Кварцевая керамика на основе синтетического кремнезема представляет интерес для оптического стекловарения, так как, применяя ее в виде сосудов для варки, можно получать изделия высокой чистоты и термостойкости [12, 13]. Стекловаренные изделия, применяемые для указанной цели, используются при температурах 1100—1600°С. В связи с тем что из всех модификаций кремнезема кристобалит является наиболее огнеупорным и химически стойким, было признано наиболее эффективным применять термообработку, обеспечивающую не только спекание, но и полную кристаллизацию кварцевой керамики перед действием стекломассы. При этом с целью достижения высоких показателей плотности, огнеупорности, химической стойкости без снижения термостойкости процесс термообработки рекомендовано осуществлять в следующей последовательности: предварительное спекание изделия в печи обжига при температурах, далеких от кристаллизации (1000°С), а процессы основного уплотнения и последующей кристаллизации — непосредственно перед засыпкой шихты в стекловаренной печи.

Испытание изделий на стеклоустойчивость было проведено на сосудах емкостью 1 л, обжигавшихся предварительно при 1000°С, затем помещавшихся в варочную печь, где перед засыпкой шихты подвергались вторичной термообработке (1150—1250°С), при которой происходила их объемная кристаллизация. При дальнейшей выводке печи (1250—1300°С) в них была засыпана шихта и при 1440°С сварено стекло марки ТФ1. Все испытанные сосуды (10 штук) выдержали варку без каких-либо деформаций и растрескиваний. Материал сосудов после варки был плотным (пористость 5%), по фазовому составу представлен в основном кристобалитом. Испытанные изделия обладали высокой химической устойчивостью, в то время как сосуды из плавленого кварца до перехода в кристобалит при указанных условиях разъедались.

Кварцевая керамика была применена [16] в установках для горячего формования авиационных заготовок из нержавеющей стали. В указанных установках фор-

мование заготовки и ее термообработка осуществляются одновременно.

Кварцевая керамика имеет существенное значение и в процессах твердой пайки сотовых авиационных конструкций из нержавеющей стали [16]. При нагревании до температуры твердой пайки собранную сотовую конструкцию устанавливают на специальной опорной подставке с целью сохранения ее формы. К материалу подставки предъявляются жесткие требования в отношении точности размеров в большом интервале температур и теплоизоляционных свойств. Указанным требованиям наиболее полно отвечает кварцевая керамика.

Сообщается [206] о изготовлении и испытании труб из кварцевой керамики длиной 500—600 мм в установках непрерывной разливки стали. Последние были получены полусухим прессованием с применением кремнийорганического связующего. Через трубы разливали 150 т металла, износ канала при этом составил около 0,2 мм на 1 т стали.

Для аналогичных установок применяли и стаканы длиной 600—650 мм для подвода стали в кристаллизатор [210]. Через них разливали по 160—260 т стали. Кварцевая керамика для этой цели была получена на основе непрозрачного кварцевого стекла (кварцевого бруса) и обладала следующими свойствами: плотность 1,80 г/см^3, $\sigma_{сж}$ 850 кгс/см^2, $\sigma_{изг}$ 220 кгс/см^2.

На основе плавленого кварца и гидравлически твердеющего связующего были получены безобжиговые фасонные изделия, применяемые в качестве огнеупора для стекловаренных печей [80]. Такие материалы хорошо противостоят воздействию шихты. После годичной эксплуатации огнеупор состоял из 60—83% тридимита, 15—25% кристобалита и 7—17% аморфного SiO_2. Высокая термостойкость огнеупора при нижнем пределе падения температуры 800°С обеспечивает длительный срок службы в стекловаренных печах.

ПРИМЕНЕНИЕ В РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Кварцевая керамика рассматривается как перспективный материал для ракетной и космической техники [16]. Многочисленные составные элементы ракетных и летательных устройств со сверхзвуковой скоростью полета или требуют тепловой защиты, или должны быть изготовлены из огнеупорных или термостойких мате-

риалов. К наиболее характерным элементам подобного типа относятся: передние кромки, головные части ракет (носовые конусы), обтекатели антенн, сопла и втулки ракетных двигателей твердого топлива, радиопрозрачные окна. Хотя материал, используемый для каждого из элементов должен обладать целым рядом свойств, характерных для специфичной функции каждого элемента, все они должны выдерживать высокие температуры нагрева [16].

Исключительное внимание в последние годы уделяется разработке радиопрозрачных обтекателей антенн летательных аппаратов (самолетов, ракет и космических аппаратов). Это обусловлено повышением требований к радиотехническим, термомеханическим и аэродинамическим характеристикам обтекателей вследствие возрастания скоростей летательных аппаратов. В связи с этим к обтекателям предъявляется сложный комплекс требований. Они должны обладать приемлемыми радиотехническими характеристиками (от которых зависит дальность действия и точность работы радиолокационного оборудования) и одновременно защищать находящиеся под ними антенны и радиолокационное оборудование от внешних воздействий.

Для изготовления обтекателей все шире начинают внедряться новые керамические материалы и одним из самых перспективных материалов для данной цели является кварцевая керамика [16, 36].

Существенный интерес, проявляемый к кварцевой керамике как к перспективному материалу для обтекателей, обусловлен комплексом ценных свойств, которым обладает этот материал. Важнейшими из них являются: низкий коэффициент термического расширения, малая теплопроводность, стабильность диэлектрической проницаемости в широкой области температур, малые диэлектрические потери, высокая вязкость расплава.

На эксплуатационные характеристики кварцевой керамики при применении ее в обтекателях оказывает влияние пористость. Поглощение влаги приводит к изменению электрических свойств обтекателя, что ведет к необходимости его герметизации. Последняя может быть достигнута нанесением (методом напыления) тонкого слоя тефлона [16]. Покрытие из тефлона предотвращает поглощение влаги и сублимирует в полете, не оставляя обугливающегося слоя, который может ухуд-

шить радиопрозрачность. Герметизация поверхности обтекателей может достигаться также поверхностным оплавлением в пламенной струе [16]. Уменьшение пористости обтекателей из кварцевой керамики достигалось пропиткой в органосиликатном растворе и обработкой серной кислотой с последующей двухступенчатой просушкой [33].

Технология изготовления обтекателей из кварцевой керамики описана в работе [31], где было изучено литье обтекателей методом шликерного литья — сливным и наливным.

По сливному методу гипсовую форму[1], воспроизводящую наружную конфигурацию обтекателя, заполняют суспензией, выдерживают определенное время, достаточное для набора заданной толщины стенки, и затем сливают. Для ускорения процесса литья на суспензию передавалось давление до 2 кгс/см^2. Недостатком такого метода формования обтекателей являлась разнотолщинность отливок по высоте, обусловленная осаждением и, соответственно, ускорением набора массы в нижней части.

В связи с этим теми же авторами [31] был разработан процесс высокоточного литья наливным методом. Согласно этому методу в гипсовую форму, воспроизводившую наружный контур обтекателя, вставлялся алюминиевый сердечник с внутренним контуром обтекателя, после чего под давлением подавалась суспензия с последующей выдержкой в течение 1—2 ч, достаточной для формования обтекателя. Устройство формы обеспечивало высокую точность ее сочленения и центровки с сердечником.

Спекание отливок осуществляли при температуре 1200°С незначительной усадкой. Благодаря высокой точности формового комплекта, незначительной усадке при сушке и обжиге (до 1%) представилось возможным получить обтекатели без механической обработки. Максимальный размер обтекателей, полученных шликерным литьем, по высоте составил 1220 мм, по диаметру 610 мм.

---

[1] В книге В. Н. Прянишникова [7] при рассмотрении работ [27, 31] ошибочно указывается, что шликерное литье обтекателей осуществляется в пластмассовые формы. Ошибка обусловлена, по всей видимости, неправильным переводом термина «plaster mold» (гипсовая форма).

Важной характеристикой материалов для обтекателей является их излучательная способность. В связи с тем что при высокотемпературном нагреве часть энергии будет уноситься излучением, увеличение коэффициента черноты материалов может значительно снизить температуру на поверхности обтекателя. С этой целью рекомендуются добавки до 2,5% Cr_2O_3 [36].

Кварцевая керамика может применяться также в качестве антенных окон летательных аппаратов [34]. Из-за существенного нагрева при вхождении таких аппаратов в плотные слои атмосферы, а также по условиям их службы, к материалу окон предъявляются жесткие требования в отношении огнеупорности, термостойкости, абляционных свойств, постоянства электрических характеристик. Отмечается, что для этой цели может применяться как высокоплотная кварцевая керамика горячего прессования (с пористостью до 2%), так и полученная шликерным литьем с пористостью 10%. При этом пористая керамика обладает большей термостойкостью. Проведено успешное испытание данных материалов в условиях, имитирующих вхождение космического аппарата в атмосферу. Эксперименты проводились с использованием плазменного генератора мощностью 10 мВт, дающего высокотемпературный поток воздуха.

Существенная роль керамическим материалам отводится для решения проблемы теплозащиты аппаратов от тепла, поступающего извне. С особой остротой эта проблема встала в связи с необходимостью возвращения на землю космических объектов, входящих в земную атмосферу с огромной скоростью. В плотных слоях атмосферы их поверхность нагревается до температур, превышающих 2000°С.

С целью создания теплозащитного материала для космических кораблей была разработана и исследована кварцевая пенокерамика, пропитанная смолами [25]. Такой материал обладает повышенной устойчивостью к механическому, тепловому и химическому воздействию вследствие того, что поры каркаса керамики заполнены твердым веществом, сублимирующим или разлагающимся при высоких температурах. Наиболее подходящей для указанной цели оказались пенокерамика с открытой пористостью 85—90%. Даже частичная пропитка фенольной смолой, увеличивающая объемную массу на 25—40%, приводила к росту $\sigma_{сж}$ в 3,5—9 раз.

Нагревающаяся при вхождении в плотные слои атмосферы пропитанная пенокерамика возвращает за счет излучения в пространство значительную часть приобретаемого ею тепла. Наполнитель поглощает тепло за счет пиролиза. Газообразные продукты разложения при этом охлаждают керамику по мере того, как они поступают из зоны пиролиза к поверхности.

Характерно, что кварцевая пенокерамика, применяемая для указанного типа композиционного материала, имеет преимущество перед другими видами пенокерамики (например, на основе Al_2O_3, ZrO_2). Для применения теплоизоляционной керамики в космической технике масса системы является одним из основных показателей. По теплоизоляционным свойствам, отнесенным к одинаковому показателю по массе, упомянутые керамические материалы в порядке улучшения своих теплоизоляционных свойств располагаются в следующий ряд: $Al_2O_3 \rightarrow ZrO_2 \rightarrow SiO_2$, чему соответствуют уменьшающиеся значения произведения $\rho\lambda$ (ρ — объемная масса пенокерамики, λ — коэффициент ее теплопроводности); $10{,}5 \rightarrow 3{,}4 \rightarrow 1{,}8$.

Для сравнения теплозащитной эффективности пропитанной пенокерамики из Al_2O_3, ZrO_2 и SiO_2 на образцах толщиной 25,4 мм осуществляется нагрев пламенем кислородно-ацетиленовой горелки. Тепловой поток составлял от 68 до 204 ккал/(м^2·с). При этом время, необходимое для повышения температуры пенокерамики до 230°С, было следующим: для Al_2O_3 13 мин, ZrO_2 19 мин, SiO_2 24 мин.

В работе [16] описана технология изготовления жаростойкой футеровки для ракетных сопел из кварцевой керамики. В связи с тем, что сам кремнезем не может быть использован для изготовления сопла ракетного двигателя на твердом топливе при температуре его горения 3000—3400°С, сопло изготавливают из вольфрама.

Вольфрамовая же деталь в ракетной конструкции закрепляется посредством опорных теплоизоляционных деталей из кварцевой керамики. Керамическая опора при этом плотно облегает вольфрамовое сопло. Следовательно, кварцевую керамику необходимо изготовлять так, чтобы внутренним формующим изделием было само сопло. Однако вольфрам при температуре выше 400—450°С начинает легко окисляться, а для спекания керамики требуется температура 1200—1260°С. Указанные

технологические трудности были преодолены следующим образом. В подготовленную форму с установленным внутри ее вольфрамовым соплом заливали суспензию с добавкой водорастворимой смолы (3—10%). Заготовку высушивали при 150—200°С, при этом смола отверждается и прочность заготовки при изгибе повышается до 490 кгс/см². Изготовленная по этому способу безобжиговая деталь после срабатывания двигателя (длительность полного цикла 5—10 с) не разрушилась. И только в ее слоях, непосредственно прилегающих к вольфрамовому соплу, наблюдалось обугливание смоляной связки.

Кварцевая керамика была использована в космическом корабле США «Апполон» (в конструкции антенной системы)[1].

ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Применение кварцевой керамики может оказаться эффективным и для ряда других целей: в ядерной технике, при изготовлении телескопов, как исходный полуфабрикат при получении керметов. Кварцевая керамика может применяться в качестве материала капсул для радиационных экспериментов [16]. Установлена высокая радиационная стойкость кварцевой керамики, позволяющая применять ее в качестве изоляторов в высокотемпературных ядерных реакторах.

Рекомендуется использование кварцевой керамики в качестве топливных элементов путем введения в ее поры раствора актиноурана и заплавления их в струе плазменной горелки [16]. В связи с тем, что при повышенных температурах в ядерном реакторе количество кристаллической фазы (кристобалита) возрастает, а одновременно действующее нейтронное излучение приводит к разупорядочению структуры SiO_2, между процессами кристаллизации и радиационного остеклования кварцевой керамики наступает равновесие, что допускает длительную ее эксплуатацию в реакторе при более высокой температуре, чем в обычных условиях (без радиации). Предполагается, что нормальная рабочая температура кремнеземуранового реактора будет превышать 1250—1300°С. По классификации, предложенной в работе [216], кварцевая керамика относится к радиационно-диэлектрически стойким материалам.

---

* Пат. (США), № 3384895, 1966

Кварцевая керамика практически не разрушается под действием облучения и прозрачна для нейтронов, что позволяет успешно использовать ее в качестве конструкционного материала в тех узлах ядерных реакторов, где обычные материалы подвергаются разрушению от облучения и не обеспечивают достаточной теплоизоляции [16].

Низкая теплопроводность и высокая термостойкость пенокварцевой керамики обусловили возможность ее применения в качестве рефлекторов (отражателей) для кварцевых теплоизлучающих ламп [16]. Обычно отражатели изготавливают из нержавеющей стали, покрытой слоем золота. Охлаждение их при этом осуществляется водой. Было установлено, что отражатель из кварцевой пенокерамики передает нагреваемому объекту больше тепла, чем металлический. Обусловлено это тем, что поверхность керамики, благодаря низкой теплопроводности, быстро нагревается до температуры выше 1100°С и начинает излучать тепло обратно к обогреваемому объекту. В связи с тем, что температура поверхности кварцевой лампы повышается почти мгновенно, передача тепла от нее к горячей поверхности пенокерамики значительно ниже, чем к холодной (вследствие охлаждения водой) поверхности нержавеющей стали. Преимуществом отражателя из кварцевой пенокерамики является то, что он не является электропроводным и не требует охлаждения водой.

Была изучена возможность применения кварцевой керамики для отражателей оптических телескопов и радиотелескопов. Для этой цели требуется высокая точность размеров, что достигается полировкой. В качестве перспективного материала для отражателей радиотелескопов рассматривается безобжиговая кварцевая керамика с содержанием водорастворимых смол. Из этого материала представляется возможным получить поверхность отражателя, поддающуюся обработке с необходимой точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережной А. С. Кремний и его бинарные системы. Киев, Изд-во АН УССР, 1958, 350 с. с ил.
2. Эйтель В. Физическая химия силикатов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962. 1055 с. с ил.
3. Sosman R. B. The Phases of Silica, New Brunswick, 1965.
4. Кайнарский И. С. Динас. М., Госстройиздат, 1961, 469 с. с ил.
5. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 430 с. с ил.
6. Ботвинкин О. К., Запорожский А. И. Кварцевое стекло. М., Стройиздат, 1965, 259 с. с ил.
7. Пряншников В. П. Система кремнезема. М., Стройиздат, 1971, 239 с. с ил.
8. Winship W. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1937, v. 16, № 9, p. 351—361.
9. Skaupy F., Weisenberg G. — «Glastechn. Ber.». 1937, Bd 15, S. 306—308.
10. Ruffo O., Hirsch B. «Zeitsch. anorg. u. allg. Chem.», 1928, Bd. 173, № 10, S. 14—26.
11. Соломин Н. В., Якубик В. В., Семиренченко М. А. и др. — «Стекло и керамика», 1967, № 9, с. 6—8 с ил.
12. Голубева Н. В., Елькина С. А. — «Оптико-механическая промышленность», 1967, № 6, с. 38—41 с ил.
13. Голубева Н. В., Елькина С. А. — «Стекло и керамика», 1967, № 12, с. 18—20 с ил.
14. Harris I. H., Bomar S. H., Wetsh E. A. High—strength, broadband, lightweight silicon oxide radome techniques Techn. report USA. AFAI—TR—68—71, 1968.
15. Vasilos Th. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, v. 43, № 10, p. 517—519.
16. Walton I. D. — «Ceramic Age», v. 76, № 2, p. 33—38, 1960, v. 76, № 3, p. 23—28, 1961, v. 77, № 5, p. 52—58, 1961, v. 77, № 7, p. 38—40, 42—45, 1961.
17. Iudge I. F. — «Missiles and Rockets», 1961, v. 8, № 15, p. 26—28.
18. Fleming F. D. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1961, v. 40, № 12, p. 748—751.
19. Schulle W. — Ulbricht J. — «Silikattechnik», 1962, Bd. 13, № 7, S. 229—232.
20. Schulle W. — «Silikattechnik», 1962, Bd. 13, № 8, S. 282—284.
21. Walton I. D. — Poulos N. E. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1962, v. 41, p. 778—780.
22. Walton I. D., Poulos N. E. — «VIII Internat. Ceram. Congress. Copengagen, 1962, p. 220—230.
23. Fleming F. D. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1962, v. 41, № 7, p. 472—473.
24. Fleming F. D., Boland P. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1963, v. 42, № 4, p. 277—280.
25. Strauss E. L. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1963, v. 42, № 8, p. 444—447.
26. Ceramics, 1964, v. 15, № 180, p. 22—23.
27. «J. Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1964, v. 47, № 7, p. 529.

28. Walton I. D., Poulos N. E. Slip-cast fused silica, Special Report № 43. Engineering Experiment Station, Georgia Institute of Technology, Stat Atlanta, Georgia, № 43, 1964.
29. Williams A. E. — «Ceramics», 1965, v. 16, № 192, p. 23.
30. Gannon R. E., Harris G. M., Vasilos Th. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1965, v. 44, № 5, p. 460—463.
31. Mayhall J. O., Hallse R. L. — «Ceramic Age», 1966, v. 82, № 10, p. 46—51.
32. Poulos N. E., Murphy C. A., Boland P. — «Ceramic Systems for Missile Structural Applications». Summary Report № 1. Stat Atlanta, Georgia Inst. Techn., 1968.
33. Walton J. D. — «Interceram.», 1968, v. 17, № 2, p. 121—122.
34. Cetaruk W. K., O'Connor Th. — «Microwaves», 1969, № 1, p. 49—54.
35. Sturgis D. H., Nelson J. A. — «Ceram. Ind.», 1967, v. 89, № 5, p. 60—62.
36. Walton J. D. Radome engineering handbook, New York, 1970, 592 p.
37. Попильский Р. Я., Нишанова И. Е. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 50. М., 1966, с. 194—195, с ил.
38. Нишанова И. Е., Попильский Р. Я., Гузман И. Я.— «Высокоогнеупорные материалы», М,. «Металлургия», 1966, с. 82—91 с ил.
39. Шнейдерман Я. И. — «Зарубежная радиоэлектроника», 1966, № 9, с. 94—120 с ил.
40. Будников П. П., Дудеров Ю. Г. — «Неорганические материалы», 1966, т. 2, № 2, с. 187—191 с ил.
41. Нишанова И. Е., Попильский Р. Я., Гузман И. Я. — «Огнеупоры», 1967, № 6, с. 39—43 с ил.
42. Воронин Н. И., Чуракова Р. С. — «Огнеупоры», 1967, № 1, с. 47—50 с ил.
43. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. — «Успехи химии», 1967, т. 36, № 3, с. 511—542 с ил.
44. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. — ДАН УССР, серия Б, 1967, № 8, с. 732—735 с ил.
45. Ромашин А. Г., Пивинский Ю. Е. — «Огнеупоры», 1968, № 9, с. 58—63 с ил.
46. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. — ДАН УССР, серия Б, 1968, № 5, с. 449—453 с ил.
47. Будников П. П., Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т.— ДАН УССР, 1968, т. 180, № 6, с. 1411—1414 с ил.
48. Будников П. П., Пивинский Ю. Е.— «Журн. прикл. химии», 1968, т. 41, № 5, с. 957—964 с ил.
49. Будников П. П., Соломин Н. В., Бородай Ф. Я., Пивинский Ю. Е. — «Неорганические материалы», 1968, т. 4, № 8, с. 1279—1283 с ил.
50. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. Новые керамические материалы. М., «Знание», 1968. 48 с. с ил.
51. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. — «Огнеупоры», 1968, № 8, с. 45—51 с ил.
52. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г., Прудникова Н. И. — «Стекло», 1968, (Труды ГИС), № 3, с. 53—57 с ил.
53. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. — «Стекло и керамика», 1968, № 5, с. 19—22 с ил.

54. Соломин Н. В., Бородай Ф. Я., Комиссарова Н. Ю. — «Электронная техника», сер. 14, материалы, 1968, вып. 3(11), с. 25—31 с ил.
55. Трош П. — «Порошковая металлургия», 1968, № 6, с. 104—106.
56. Горобец Ф. Т., Ромашин А. Г., Бородай Ф. Я. и др. — В кн.: Термопрочность материалов и конструкционных элементов. Вып. V. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 319—325 с ил.
57. Носова З. А., Денисова Н. Н., Любина Т. М.— «Стекло и керамика», 1969, № 7, с. 34—38 с ил.
58. Ромашин А. Г. — «Теплофизика высоких температур», 1969, т. 7, № 4, с. 659—665 с ил.
59. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. Новая керамика. М., Стройиздат, 1969. 510 с. с ил.
60. Пивинский Ю. Е., Попильский Р. Я. — «Стекло и керамика», 1969, № 4, с. 30—33 с ил.
61. Пивинский Ю. Е. — «Стекло и керамика», 1969, № 9, с. 25—29 с ил.
62. Пивинский Ю. Е. — «Огнеупоры», 1970, № 8, с. 54—57 с ил.
63. Будников П. П. В кн. Химия и технология окисных и силикатных материалов. Киев, «Наукова думка», 1970, 144—154 с ил.
64. Гашичев Н. И., Карклит А. К., Перельман В. Е. и др. — «Огнеупоры», 1973, № 1, с. 40—42 с ил.
65. Соломин Н. В., Томилов Г. М. — «Неорганические материалы», 1970, т. 6, № 10, с. 1853—1856 с ил.
66. Чистосердов В. Т., Павлова Г. А., Савельев В. Н. — «Стеклообразное состояние», т. V, вып. 1. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1970, с. 82—86 с ил.
67. Букин Л. А., Козловская О. В., Тертищева Г. П.— «Огнеупоры», 1971, № 8, с. 62—65 с ил.
68. Фроловский Н. М., Чигринов М. Г., Аскольдов В. И. и др. — «Огнеупоры», 1971, № 10, с. 19—23 с ил.
69. Попильский Р. Я., Адушкин Л. Е., Пивинский Ю. Е. и др. — «Огнеупоры», 1971, № 4, с. 45—51 с ил.
70. Ромашин А. Г., Прудникова Н. И. — «Огнеупоры», 1971, № 4, с. 43—45 с ил.
71. Пивинский Ю. Е. — «Стекло и керамика»», 1971, № 1, с. 28—32 с ил.
72. Пивинский Ю. Е. — «Стекло и керамика», 1971, № 6, с. 34—37 с ил.
73. Пивинский Ю. Е. — «Огнеупоры», 1971, № 7, с. 49—57 с ил.
74. Пивинский Ю. Е. — «Журн. прикл. химии», 1972, т. 45, № 9, с. 1917—1922 с ил.
75. Пивинский Ю. Е. — «Огнеупоры», 1972, № 4, с. 52—57 с ил.
76. Горобец Ф. Т., Брайловская Р. В. — «Огнеупоры», 1972, № 5, с. 36—39 с ил.
77. Пивинский Ю. Е. — «Коллоид. ж.», 1973, т. 35, № 2, с. 289—295 с ил.
78. Овчинников П. Ф., Круглицкий Н. М., Михайлов Н. В. Реология тиксотронных систем. Киев, «Наукова думка», 1972, 120 с. с ил.
79. Пивинский Ю. Е., Царев В. Ф., Терещенко З. Е. и др. — «Огнеупоры», 1973, № 8, с. 48—52 с ил.
80. Glass, 1972, v. 49, № 2, p. 63, 65, 67.

81. Соломин Н. В., Царев В. Ф., Пивинский Ю. Е. — «Огнеупоры», 1973, № 10, с. 56—60.
82. Flörke O. — «Ber. Deutsch. ker. Ges.», 1955, Bd 32, № 4, S. 369—373.
83. Flörke O. — «Naturwissenschaft», 1956, Bd 43, № 5, S. 419—422.
84. Кайнарский И. С. — «Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1965, т. 10, № 5, с. 519—525 с ил.
85. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966, 463 с. с ил.
86. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. М.—Л., «Наука», 1965. 546 с. ил. Авт.: Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцев Н. Н.
87. Lipinski D., Schwiete H. — «Tonindustrie — Ztg.», 1964, Bd 88, № 7, S. 145, № 10, S. 217, № 11, S. 258—262.
88. Patsak S. — «Glastechn. Ber.», 1964, Bd 37, № 10, S. 493—499.
89. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Пер. с англ. М., «Мир», 1970. 312 с. с ил.
90. Прянишников В. П. Справочник по производству стекла, т. 1. М., Госстройиздат, 1963. 680 с. с ил.
91. Yovanovitch M. — «L'Usine nouvelle», 1965, april, p. 575—585.
92. Соломин Н. В. — «Физическая химия», 1940, т. 14, с. 235—243 с ил.
93. Brückner R. — «Glastechn. Ber.», 1964, Bd 37, № 5, S. 413—425.
94. Лясин В. Ф. — «Неорганические материалы», 1971, т. 7, № 1, с. 182—183.
95. Кинд Н. Е., Маклина Г. А. Стеклообразное состояние. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960. 331 с. с ил.
96. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В. — ДАН СССР, 1954. т. 99, с. 301—304 с ил.
97. Боганов А. Г., Руденко В. С., Башнина Г. Т. — «Неорганические материалы», 1966, т. 2, № 2, с. 363—373 с ил.
98. Ainslie N. C., Morelock C. R. — «Turnbull D. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1962, v. 45, № 1, p. 97—102.
99. Шаталова И. Г., Горбунов Н. С., Лихтман В. И. Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов. М., «Наука», 1965. 163 с. с ил.
100. Попильский Р. Я., Кондрашов Ф. В. Прессование керамических порошков. М., «Металлургия», 1968. 272 с. с ил.
101. Кильштедт П. Г. — «Труды европейского совещания по измельчению». М., Стройиздат, 1966, с. 209—218 с ил.
102. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М., «Химия», 1968. 382 с. с ил.
103. Рейнер М. Деформация и течение. М., Нефтегортопиздат, 1963. 381 с. с ил.
104. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. Коллоид. ж. 1955, т. 17, № 2, с. 107—119 с ил.
105. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев, «Наукова думка», 1968. 76 с. с ил.
106. Химическая технология керамики и огнеупоров. М., Стройиздат, 1972. 552 с. с ил. Авт.: Будников П. П., Балкевич В. Л., Бережной А. С. и др.

107. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971, 299 с. с ил.
108. Freundlich H., Röder H. Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, № 3, p. 308—318.
109. Bauer W. H., Collins E. A. Rheology, Theory and Applications», IV, New York, 1967, p. 423—459.
110. Freundlich H., Jones A. D. — «Journ. Phys. Chem.», 1936, v. 40, p. 1217—1230.
111. Куколев Г. В., Караулов А. Г. — «Огнеупоры», 1963. № 4, с. 168— 176 с ил.
112. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М., Стройиздат, 1972. 351 с. с ил. Авт.: Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Гузман И. Я. и др.
113. Кайнарский И. С., Караулов А. Г., Гнатюк Г. Е. — «Огнеупоры», 1966, № 6, с. 50—54, с ил.
114. Караулов А. Г., Куколев Г. В. — «Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров». М., «Металлургия», 1965 (Труды УНИИО. Вып. 8), с. 167—179 с ил.
115. Августиник А И., Дроздецкая Г. В. — «Изв. вуз. Химия и химич. технология», 1967, т. 10, вып. 5, с. 17—21 с ил.
116. Добровольский А. Г., Добровольский Г. Г., Людвинская Н. и др. — «Неорганические материалы», 1966, т. 2, № 4, с. 864—869.
117. Добровольский А. Г., Демьянчук В. Г., Тутаков О. В. — «Порошковая металлургия», 1967, № 8, с. 1—6 с ил.
118. Киреев В. А. Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1956. 832 с. с ил.
119. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., «Металлургия», 1969. 350 с. с ил.
120. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов. М., Стройиздат, 1972, 239 с. с ил.
121. Куколев Г. В., Пивень И. Я., Полищук В. С. — «Стекло и керамика», 1972, № 4, с. 21—23 с ил.
122. Добровольский А. Г. Шликерное литье. М., «Металлургия, 1967. 173 с. с ил.
123. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964, 574 с. с ил.
124. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М., ИЛ, 1955. 538 с. с ил.
125. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, 280 с. с ил.
126. Stöber W. — «Kolloid—Zeitschrift», 1956, Bd. 145, № 1, S. 17—41, ill.
127. Овчаренко Ф. Д. Лиофильность глин и глинистых минералов. Киев. Изд-во АН УССР, 1961. 380 с. с ил.
128. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев. Изд-во АН УССР, 1960. 212 с. с ил.
129. Августиник А. И., Дроздецкая Г. В., Орданьян С. С. — «Порошковая металлургия», 1970, № 10, с. 90—94 с ил.
130. Мануйлов Л. А., Клюковский Г. И. Физическая химия и химия кремния. М., «Высшая школа», 1962. 311 с. с ил.
131. Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1961, 242 с. с ил.

132. Воларович Т. П., Малинин Н. И. — «Инженерно-физический журнал, 1966, т. 10, № 6, с. 804—812 с. с ил.
133. Воларович М. П., Малинин Н. И. Инженерно-физический журнал. 1969, т. 16, № 2, с. 356—372 с. с ил.
134. Технология эмали и эмалирования металлов. Под ред. В. В. Варгина, М., Стройиздат, 1965. 316 с. с ил.
135. Кургаев Е. Р. Инженерно-физический журнал, 1968, т. 15, № 1, с. 79—84 с ил.
136. Vand W. — «J. Phys. Colloid Chem.», 1952, v. 52, p. 300—309.
137. Mooney M. — «J. Colloid Sci.», 1957, v. 12, p. 243—251.
138. Rutgers J. R. — «Rheol. Acta», 1962, v. 2, № 3, p. 305—348, ill.
139. Майклс А. С. Процессы керамического производства». М., ИЛ., 1960. 36 с. с ил.
140. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1968. 320 с. с ил.
141. Chanlader A. C., Ganshorn J. A., Powder Metallurgy, 1967, v. 10, № 19, p. 1—15.
142. Пьер П. Д. Процессы керамического производства». М., ИЛ, 1960. 62 с. с ил.
143. Каллига Г. П. Литье циркониевых огнеупоров. М., «Металлургия», 1964, 67 с. с ил.
144. Шищенко Р. И. Гидравлика глинистых огнеупоров. Баку, Азнефтеиздат, 1951. 280 с. с ил.
145. Шепурев Э. И., Харитонов Н. П., Буслаев Г. С., Жаростойкие и теплостойкие покрытия. М., «Наука», 1969. 423 с. с ил.
146. Barta I. — «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1960, v. 59, № 4, p. 99—106.
147. Караулов А. Г., Гнатюк Г. Е. — «Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров». М., «Металлургия», 1967. (Труды УНИИО), вып. 10, с. 22—26 с ил.
148. Жужиков В. А. Фильтрование. Изд. 3-е М., «Химия», 1971. 440 с. с ил.
149. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.—Л., «Химия», 1964. 328 с. с ил. Авт.: Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. и др.
150. Adcock D. S., McDowall J. C. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1957, v. 40, № 10, p. 355—360.
151. Dal P. H., Deen W. — «Sprechsaal», 1958, Bd 91, № 20, S. 495.
152. Herrmann E. R. — Cuttler J. B. — «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1962, v. 61, № 4, p. 207.
153. Deacon R. F., Miskin S. F. — «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1964, v. 63, № 9, p. 473—476.
154. Haase Th., Keramik, Freiberg, 1961.
155. Berden W. J., Dal P. H. — «Science of Ceramics», v. 2, London, 1965, p. 171—188.
156. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М., «Знание», 1958, 42 с.
157. Чуракова Р. С. — «Труды ВИО», вып. 42. М., «Металлургия», 1971, с. 181—187 с ил.
158. Кальменс Н. В. В кн.: Радиокерамика. Под ред. Н. В. Богородицкого и В. В. Пасынкова. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963, с. 297—362.

159. Грибовский П. О. Горячее литье керамических изделий. М., Госэнергоиздат, 1961. 380 с. с ил.
160. Грибовский П. О. Керамические твердые схемы. М., «Энергия», 1971, 448 с. с ил.
161. Абрамсон И. Д. Керамика для авиационных изделий. М., Оборонгиз, 1963. 240 с. с ил.
162. Burroughs J. E.— Thornton H. R.— «J. Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1966, v. 45, № 2, p. 187—192.
163. Hennicke H. W., Neuenfeld K. — «Ber. DKG», 1968, Bd 45, № 9, S. 469—472.
164. Гузман И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М., «Металлургия», 1971. 208 с. с ил.
165. Полубояринов Д. Н., Гузман И. Я. — «Высокоогнеупорные материалы». М., «Металлургия», 1966, с. 40—53.
166. Тябин Н. В. — «Коллоидн. ж.», 1951, т. 13, № 1, с. 55—63 с ил.
167. Горальник А. С. «Электроповерхностные явления в дисперсных системах». М., «Наука», 1972, с. 50—53 с ил.
168. Kuczynski G. C., J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 1160—65, ill.
169. Kingery W. G., Berg M. J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 1205—1209, ill.
170. Гегузин Я. Е. — ДАН СССР, 1953, т. 92, № 1, с. 45—58 с ил.
171. Френкель Я. И. — «Журнал экспериментальной и теоретической физики», 1946, т. 16, № 1, с. 29—41 с ил.
172. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Т. III М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 343 с ил.
173. Mackenzie J., Schuttleworth R. — «Pros. Phis. Soc.»,, 1949, № 62—B, p. 833 -852, ill.
174. Тресвятский С. Г. — «Неорганич. материалы», 1966, т. 2, № 10, с. 1897—1899 с ил.
175. Weckesser J. W., Suess S. P., Hallendorf R. H.— «J. of Spaceaircraft and Rockets», 1968, 5, № 7, p. 762—769.
176. «L'onde Electrique», 1968, v. 48, № 491, p. 129—133.
177. «Space Aeronautics», 1968, v. 50, № 1, p. 48—49.
178. Handbook of Chemistry and Phisics, Clevelend, Ohio, Chemical Rubber Publishing Co., 1960. 61 p.
179. Documentation of Molecular Spectroscopy, Butter Worths Sci. Publ. London, 1968. 330 p.
180. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М., «Наука», 1965. 366 с. с ил.
181. Kelley K. K. — U. S. Bur. Mines, 476, 1949.
182. American Institute of Phisics Handbook, Toronto—London, McGraw—Hill Co., 1957, p. 328.
183. Scharp D. E., Ginter L. B. — «J. Am. Cer. Soc.», 1951, v. 34, № 9, p. 260.
184. Олейник Б. Н. — «Теплофизика высоких температур», 1964, т. 2, № 1, с. 109—114 с ил.
185. Хэнфорд Г. Л. Инфракрасное излучение. М. — Л., «Энергия», 1964, 336 с. с ил.
186. Огнеупоры для космоса. Справочник. М., «Металлургия», 1967. с. 267 с. с ил.
187. Bagye E., Ianssen U. — «Atomkernenergie», 1965, v. 10, № 5—6, p. 197—199.
188. Rao K. V. — «J. Sci. Regearch. Engen.», 1963, v. 7, № 1, 5, p. 123—131.

189. Борхерт Р., Юбиц В. Техника инфракрасного нагрева. М., Госэнергоиздат, 1963. 332 с. с ил.
190. Noll D. A. — «Electro—thechnology», June 1962, p. 88.
191. Пустовалов В. В. Теплопроводность огнеупоров. М., «Металлургия», 1966. 83 с. с ил.
192. Свет Д. Я. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. М., «Наука», 1968, 240 с. с ил.
193. Ромашин А. Г., Борзых А. А., Тихонов Б. Е. и др.— «Теплофизика высоких температур», 1971, т. 9, № 3, с. 517—521 с ил.
194. Хэнст Ф. Л. Измерения температур в объектах новой техники. М., «Мир», 1965. 280 с. с ил.
195. Progelhof R. C. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1969, v. 52, № 4, p. 227—234.
196. Мазурин О. В. Тепловое расширение стекла. Л., «Наука», 1969, 252 с. с ил.
197. Рааш Ю. — «Труды европейского совещания по измельчению», М., Стройиздат, 1966, с. 138—148 с ил.
198. American chemical Monograph Series. N. V. Reinhold Publishing Co., 1927, p. 421.
199. Espe W. Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. VEB. Berlin, 1962, Bd II, 730 S.
200. Gruntfest J. — «SAL National Aeronautical Meeting», Los Angeles, September, 29, 1958.
201. Соломин Н. В. Жаростойкость материалов и деталей под нагрузкой. М., Стройиздат, 1969, 112 с. с ил.
202. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., «Наука», 1965. 335 с. с ил. Авт.: Воронкова Е. М., Гречишников Б. Н., Дистлер Г. И., Петров И. П.
203. Черепанов А. М., Тресвятский С. Т. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., «Металлургия», 1964, 400 с. с ил.
204. Materials Science and Technology for Advanced Applications, 1964, v. II, p. 176—192.
205. Barnes J. M., Hiedemann E. A. — «J. Aconst. Soc. Amer.», 1956, v. 28, № 6, p. 1218.
206. Довнар М. П., Сточек Л. Г., Маркелов Б. Г. и др. — «Огнеупоры», 1972, № 8, с. 8—9.
207. Полонский Ю. А., Корчагин К. Ф., Миловидова Г. В. — «Труды ВИО». Вып. 43. М., «Металлургия», 1971, с. 93—106 с ил.
208. Basset H. L. — «Rev. Sci. Instrum.», 1971, v. 42, № 2, p. 200—204 «Приборы для научных исследований», 1971, № 2, с. 14—18 с ил.
209. Полонский Ю. А., Корчагин К. Ф., Миловидова Т. В. — «Стекло и керамика», 1971, № 3, с. 31—34 с ил.
210. Чуракова Р. С., Федорова Е. П., Полонский Ю. А. и др. — «Огнеупоры», 1972, № 11, с. 20—23.
211. Пряничников В. П. Кварцевое стекло. М., Стройиздат, 1956. 324 с. с ил.
212. Kingery W. D. High Temperature Technology, N. V. Toronto—London, 1959, 352 p.
213. Беркман А. С., Мельникова И. Г. Пористая проницаемая керамика, М., Стройиздат, 1969. 141 с. с ил.

214. Edelson D. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1969, v. 52, № 7, p. 359—366.
215. Зубов В. Г., Гришин А. П. — «Кристаллография», т. 7, № 2, 1962, с. 238—243.
216. Основы радиационного материаловедения стекла и керамики. М., Стройиздат, 1971. 256 с. с ил. Авт.: Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Гринштейн Ю. Л., Ланда Л. М.
217. Огнеупорное производство. Справочник. Т. II. М., «Металлургия», 1965, 583 с. с ил.
218. Буки Ю. М., Рутман Л. М. — «Заводская лаборатория», 1965, № 1, с. 113—116.
219. Сысоев А. П. — «Труды МХТИ им. Менделеева», 1969, вып. 63, с. 102—114.
220. Полубояринов Д. Н., Бакунов В. С. — «Неорганические материалы, 1965, т. I, № 3, с. 374—382.
221. Смирнов В. А., Каллита Т. П. — «Высокоогнеупорные материалы», М., «Металлургия», 1966, с. 116—122 с ил.
222. Ворожцов Б. Н., Филатова И. С. — «Изв. МВО. Серия «Физика», 1964, № 3, с. 7—11 с ил.
223. Водопьянов Л. К., Сканава С. Ч. — «Изв. АН СССР. Серия физическая», 1960, т. 24, № 2, с. 253.
224. Шнейдерман Я. А. — «Зарубежная радиоэлектроника», 1971, № 2, с. 79—113.
225. Специальные способы литья. Под ред. Гуляева Б. Б. Л., «Машиностроение», 1971. с. 217.
226. Бреховских С. М., Подобеда Л. Г., Русанова Л. Н. — «Физика и химия обработки материалов», 1971, № 6, с. 30—34.
227. Лясин В. Ф., Пирогов В. В., Пивинский Ю. Е. — «Электронная техника». Серия 14. Материалы, 1971, № 6, с. 62—63.
228. Moore D. G. — «Tech. Rept. NASASP—31», 1963, p.515—525.
229. Пивинский Ю. Е., Круглицкий Н. Н. — ДАН УССР, серия Б, 1973, № 12, с. 831—835 с ил.
230. Кингери У. Д. Введение в керамику М., Стройиздат, 1964, 534 с. с ил.

Цена 1 р. 58 к.